

529332

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有權機關
國際事務局



(43) 国際公開日
2004年4月8日 (08.04.2004)

PCT

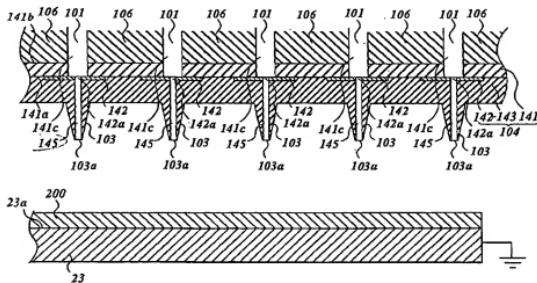
(10) 国際公開番号
WO 2004/028815 A1

(51) 国際特許分類:	B41J 2/06, 2/135, 2/16, B05C 5/02		
(21) 国際出願番号:	PCT/JP2003/012101		
(22) 国際出願日:	2003年9月22日 (22.09.2003)		
(25) 国際出願の言語:	日本語		
(26) 国際公開の言語:	日本語		
優先権データ:			
特願2002-272820	2002年9月24日 (24.09.2002)	JP	
特願2002-272823	2002年9月24日 (24.09.2002)	JP	
特願2002-272825	2002年9月24日 (24.09.2002)	JP	
特願2002-272846	2002年9月24日 (24.09.2002)	JP	
特願2003-293068	2003年9月13日 (13.08.2003)	JP	(72)
特願2003-293082	2003年8月13日 (13.08.2003)	JP	(75)
特願2003-293088			
2003年8月13日 (13.08.2003)			
特願2003-293418			
2003年8月14日 (14.08.2003)			
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタホールディングス株式会社 (KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP) シャープ株式会社 (SHARP KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒545-8522 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 号 2 丁目 2-2 号 Osaka (JP) 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒100-8921 東京都千代田区麹が関一丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP)。			
免発明者: および 免発明者/出願人 (米国についてのみ): 西 春男			

【統籌有方】

(54) **Title:** METHOD FOR MANUFACTURING ELECTROSTATIC ATTRACTION TYPE LIQUID DISCHARGE HEAD, METHOD FOR MANUFACTURING NOZZLE PLATE, METHOD FOR DRIVING ELECTROSTATIC ATTRACTION TYPE LIQUID DISCHARGE HEAD, ELECTROSTATIC ATTRACTION TYPE LIQUID DISCHARGING APPARATUS, AND LIQUID DISCHARGING APPARATUS

(54) 発明の名称: 静電吸引型液体吐出ヘッドの製造方法、ノズルプレートの製造方法、静電吸引型液体吐出ヘッドの駆動方法、静電吸引型液体吐出装置及び液体吐出装置



(57) Abstract: A plurality of electrodes (142) are formed on a substrate (141) through a film-forming process, a photolithography process and an etching process. Then, a resist layer (143b) is so formed over the substrate (141) as to cover the entire bodies of the electrodes (142). By exposing and developing the resist layer (143b), the resist layer (143b) is formed into nozzles (103) which stand on the substrate (141), correspond to the respective electrodes (142) and have very small diameters. A flow passage (145) is also formed within each nozzle (103).

(57) 著約: まず、成膜工程、フォトリソグラフィー工程及びエッチング工程を経て基板1411上に複数の電極1421、1422、…を形成する。次に、電極1421、1422、…全體を被覆するようにして基板1411上にレジスト143bを形成し、レジスト層143bを露光、現像することによって、レジスト層143b

[有莱敏]

BEST AVAILABLE COPY



(NISHI,Yasuo) [JP/JP]; 〒191-8511 東京都 日野市 さくら町 1 番地 Tokyo (JP). 橋口 龍 (HIGUCHI,Kaoru) [JP/JP]; 〒545-8522 大阪府 大阪市 阿倍野区 長池町 2 2番 2 2号 シャープ株式会社内 Osaka (JP). 村田 和広 (MURATA,Kazuhiro) [JP/JP]; 〒305-8568 茨城県つくば市 梅園 1 丁目 1 番地 1 独立行政法人産業技術総合研究所つくば中央第 2 内 Ibaraki (JP). 横山 浩 (YOKOYAMA,Hiroshi) [JP/JP]; 〒305-8568 茨城県つくば市 梅園 1 丁目 1 番地 1 独立行政法人産業技術総合研究所つくば中央第 2 内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 荒船 博司 (ARAFUNE,Hiroshi); 〒162-0832 東京都 新宿区 岩戸町 1 8 番地 日交神楽坂ビル 5 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,

LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイド」を参照。

をそれぞれの電極 142 に対応させて基板 141 に対して立設した超微小径のノズル 103 に形成するとともに、それぞれのノズル 103 内にノズル内流路 145 を形成する。

明細書

静電吸引型液体吐出ヘッドの製造方法、ノズルプレートの製造方法、静電吸引型液体吐出ヘッドの駆動方法、静電吸引型液体吐出装置及び液体吐出装置

5

技術分野

本発明は、基材に液滴を吐出するためのノズルプレートを製造するノズルプレートの製造方法、そのノズルプレートを具備した静電吸引型液体吐出ヘッドの製造方法、その静電吸引型液体吐出ヘッドを駆動する静電吸引型液体吐出ヘッドの駆動方法、その静電吸引型液体吐出ヘッドを備えた静電吸引型液体吐出装置及び基材に液体を吐出する液体吐出装置に関する。

背景技術

従来のインクジェット記録方式としては、圧電素子の振動によりインク流路を変形させることによりインク液滴を吐出させるピエゾ方式、インク流路内に発熱体を設け、その発熱体を発熱させて気泡を発生させ、気泡によるインク流路内の圧力変化に応じてインク液滴を吐出させるサーマル方式、インク流路内のインクを帯電させてインクの静電吸引力によりインク液滴を吐出させる静電吸引方式が知られている（例えば、特開平8-238774号公報、特開2000-127410号公報、特開平1-27774号公報（第2図及び第3図）を参照。）

また、従来、目詰まり防止を目的として、溶媒中に色剤を分散させたインクをヘッド基板上に供給し、このインク中の色剤成分に静電力を作用させて、インク滴を記録媒体に飛翔させることにより画像を形成するインクジェット記録装置において、ヘッド基板上に設けられた複数の電極に対して、インク中の色剤成分を攪拌させる電圧を印加する電圧印加手段を備えたものがある（例えば、特開平9-193392号公報（第3-6頁、第2図）を参照。）。

しかしながら、上記従来のインクジェット記録方式には以下の問題がある。

（1）微小液滴形成の限界と安定性

ノズル径が大きいため、ノズルから吐出される液滴の形状が安定しなく、且つ液滴の

微小化限界がある。

(2) 高印加電圧

微小液滴の吐出のためには、ノズルの吐出口の微小化を図ることが重要因子となるが、従来の静電吸引方式の原理では、ノズル径が大きいことにより、ノズル先端部の電界強度が弱く、液滴を吐出するのに必要な電界強度を得るために、高い吐出電圧（例えば 2000[V]に近い非常に高い電圧）を印加する必要があった。従って、高い電圧を印加するために、電圧の駆動制御が高価になり、さらに、安全性の面からも問題があった。

また、スリットジェットを代表とする静電吸引型インクジェットアレイにおいて有効なクリーニング機構は、共通開口部（スリット）のインクのメニスカス位置を変える少なくとも 1 個のインク保持部の容積変化発生手段と、定期的若しくはシーケンス的に共通開口部を弾力のある洗浄部材でスリット方向にワイプする手段とを備え、ワイプ手段によるワイプに先立ち、インク保持部の容積を増加させ、メニスカス位置をスリット位置からスリット幅長以上、好ましくはスリット幅の 3 倍以上後退させ、インク液と洗浄部材とが接触しない条件でスリット方向にワイプし、スリット表面にある汚れや異物を取り除き、目詰まりを防止するものであるが、微少ノズルを有する若しくは、微少ノズルを有し先端が突出しているタイプの本発明にある静電吸引型インクジェットでは、このような洗浄方式は、洗浄性にムラができ、好ましくないし、さらに微少ノズル内及び流路における洗浄には対応できない。また、ノズル穴タイプの静電吸引型インクジェットアレイにおいては、ノズル外面を洗浄する方式もあるが、微少ノズルを有する若しくは、微少ノズルを有し先端が突出しているタイプは、ただ外面を洗浄するだけでは、同様に洗浄ムラになり好ましくなく、且つ、微少ノズル内及び流路における洗浄には対応できない。よって、微少ノズルを有する若しくは、微少ノズルを有し先端が突出している静電吸引型インクジェットを目詰まり及び液滴の着弾精度に影響のないように、精密洗浄することが課題となる。

さらに、液体吐出装置が長時間使用されなかつたり作業の内容によって特定のノズルを長時間使用しなかつたりすると、ノズルやこのノズルまで溶液を供給する供給路にて、溶液に含有される微細粒子が凝集することで微細粒子の凝集体が形成される場合がある。例えば、凝集体がノズル内にて形成された場合には、ノズルの溶液吐出口に凝集体が詰まってしまい、ノズルの目詰まりが発生することとなる。また、凝集体が供給路内にて

形成された場合には、画像形成時等におけるノズルへの溶液供給に伴って、ノズルの溶液吐出口まで凝集体が運ばれて、ノズル吐出口に凝集体が詰まってしまう。また、凝集体は供給路内面に固着し易いために、供給路内面に固着した凝集体によって、供給路の断面積が小さくなりノズルへの溶液供給が好適に行われなくなる虞もある。従って、ノズルからの溶液吐出を好適に行えなくなるという問題があった。

特に、¹近年の形成画像の高画質化に伴ってノズルの超微細化が進んでいるため、溶液中の微細粒子の凝集によってノズルの目詰まりが発生し易い状況となっている。

そこで、微小液滴を吐出可能な液体吐出装置を提供することを第一の目的とする。また同時に、安定した液滴を吐出することが可能な液体吐出装置を提供することを第二の目的とする。さらに、微小液滴を吐出可能で、且つ着弾精度の良い液体吐出装置の提供を第三の目的とする。さらに、印加電圧を低減することを可能とし、安価で安全性の高い液体吐出装置を提供することを第四の目的とする。また、ノズルの小径化、ノズルの多数化に伴い、高い頻度でノズルの目詰まりが発生することが懸念されるから、ノズル周辺に溶液が付着することを抑え、溶液がノズルに固着することを防ぎ、ノズルの目詰まりを防止することを第五の目的とする。

発明の開示

本発明の第1の側面によれば、ノズル先端から溶液を液滴として吐出する複数のノズルを有する静電吸引型液体吐出ヘッドを製造するに際して、吐出電圧を印加するための複数の吐出電極を基板上に形成し、前記複数の吐出電極全体を被覆するようにして前記基板上に感光性樹脂層を形成し、前記感光性樹脂層を露光・現像することによって、前記感光性樹脂層をそれぞれの前記吐出電極に対応させて前記基板に対して立設するとともにノズル径が30μm以下のノズル形状に形成するとともに、それぞれの前記ノズル内に当該ノズルの先端部から当該吐出電極まで通ずるようにノズル内流路を形成し、前記複数ノズルに対応した溶液供給チャネルと接合する。

以上のように、感光性樹脂層を露光・現像するだけでノズルを形成するので、ノズル形状への柔軟性、多数のノズルを有したラインヘッドへの対応性、製造コストにおいて有利である。

以下、ノズル径という場合には、液滴が吐出される先端部における内部直径（ノズル

の先端部の内部直径)を示すものとする。なお、ノズル内の液体吐出穴の断面形状は円形に限定されるものではない。例えば、液体吐出穴の断面形状が多角形、星形その他の形状である場合にはその断面形状の外接円が $30 \text{ } [\mu\text{m}]$ 以下となることを示すものとする。以下、ノズル径或いはノズルの先端部の内部直径という場合において、他の数値 5 限定を行っている場合にも同様とする。また、ノズル半径という場合には、このノズル径(ノズルの先端部の内部直径)の $1/2$ の長さを示すものとする。

好ましくは、少なくともそれぞれの前記溶液供給チャネルの内面を絶縁性とするとともに、ノズル先端部の溶液のメニスカス位置制御用の制御電極を前記溶液供給チャネルに設ける。

10 メニスカス位置制御用の制御電極とは、溶液供給チャネルに設けられ、制御電極に電圧を印加することにより溶液供給チャネルの容積を変化させ、ノズル先端部の溶液のメニスカス位置を制御するものである。

また、溶液供給チャネルの内面を絶縁性とすることは、吐出電極と制御電極との間に存する溶液を介してのストロークを防止するためであり、溶液供給チャネルに設けられた 15 制御電極を絶縁層で被覆すれば良い。絶縁層のレベルは、溶液の導電性及び印加電圧を考慮して材質及び膜厚を決める必要がある。例えばパリレン樹脂の蒸着、 SiO_2 、 Si_3N_4 のCVD等が適当である。

好ましくは、前記溶液供給チャネルを圧電材料から形成する。

好ましくは前記ノズルのノズル径を $20 \mu\text{m}$ 未満、更に好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以下、更 20 に好ましくは $8 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $4 \mu\text{m}$ 以下にする。

以上のようにノズルの内部直径を $20 \text{ } [\mu\text{m}]$ 未満とすることにより、電界強度分布が狭くなる。このことにより、電界を集中させることができる。その結果、形成される液滴を微小で且つ形状の安定化したものとすることができると共に、総印加電圧を低減することができる。また、液滴は、ノズルから吐出された直後、電界と電荷の間に働く 25 静電力により加速されるが、ノズルから離れると電界は急激に低下するので、その後は、空気抵抗により減速する。しかしながら、微小液滴でかつ電界が集中した液滴は、基材や対向電極に近づくにつれ、鏡像力により加速される。この空気抵抗による減速と鏡像力による加速とのバランスをとることにより、微小液滴を安定に飛翔させ、着弾精度を向上させることが可能となる。

以上のようにノズルの内部直径を 10 [μm] 以下とすることにより、さらに電界を集中させることができるとなり、さらなる液滴の微小化と、飛翔時に対向電極の距離の変動が電界強度分布に影響することを低減させることができるので、対向電極の位置精度や基材の特性や厚さの液滴形状への影響や着弾精度への影響を低減することができる。

5 以上のようにノズルの内部直径を 8 [μm] 以下とすることにより、さらに電界を集中させることができるとなり、さらなる液滴の微小化と、飛翔時に対向電極や基材の距離の変動が電界強度分布に影響することを低減させることができるので、対向電極や基材の位置精度や基材の特性や厚さの液滴形状への影響や着弾精度への影響を低減することができる。

10 以上のようにノズルの内部直径を 4 [μm] 以下とすることにより、顕著な電界の集中を図ることができ、最大電界強度を高くすることができ、形状の安定な液滴の超微小化と、液滴の初期吐出速度を大きくすることができる。これにより、飛翔安定性が向上することにより、着弾精度をさらに向上させ、吐出応答性を向上することができる。

また、ノズルの内部直径は 0.2 [μm] より大きい方が望ましい。ノズルの内径を 15 0.2 [μm] より大きくすることで、液滴の帶電効率を向上させることができるので、液滴の吐出安定性を向上させることができる。

好ましくは、前記感光性樹脂層をフッ素含有樹脂にする。

本発明の第 2 の側面によれば、本発明の第 1 の側面の製造方法によって製造された静電吸引型液体吐出ヘッドを駆動するに際して、それぞれの前記ノズルの先端部を基材に 20 対向させ、それぞれの前記溶液供給チャネルに帶電可能な溶液を供給し、前記複数の吐出電極個別に吐出電圧を印加する。

なお、「基材」とは吐出された溶液の液滴の着弾を受ける対象物をいい材質的には特に限定されない。従って、例えば、上記構成をインクジェットプリンタに適応した場合には、用紙やシート等の記録媒体が基材に相当し、導電性ペーストを用いて回路の形成を行う場合には、回路が形成されるべきベースが基材に相当することとなる。

好ましくは、それぞれの前記ノズル内流路の溶液が当該ノズルの先端部から凸状に盛り上がった状態を形成する。

以上のようにすれば、それぞれのノズルの先端部においてノズル内流路の溶液が先端部から凸状に盛り上がっているため、溶液の凸状の部分において電界が集中し、電界強

度が非常に高まる。そのため、電極に印加する電圧が低くても、溶液の表面張力を抗して、液滴が先端部から吐出し、液滴の飛翔が行われる。

好ましくは、それぞれの前記ノズル内流路の溶液が当該ノズルの先端部から凸状に盛り上がった状態を形成した時に当該吐出電極に吐出電圧を印加する。

5 本発明の第3の側面によれば、本発明の第1の側面の製造方法によって製造された静電吸引型液体吐出ヘッドを備える静電吸引型液体吐出装置であって、それぞれの前記ノズルの先端部が基材に対向して配置してなる静電吸引型液体吐出装置は、それぞれの前記ノズル内流路に帶電可能な溶液を供給する溶液供給手段と、前記複数の吐出電極個別に吐出電圧を印加する吐出電圧印加手段と、を備える。

10 好ましくは、前記静電吸引型液体吐出装置は、それぞれの前記ノズル内流路の溶液が当該ノズルの先端部から凸状に盛り上がった状態を形成する凸状メニスカス形成手段を更に備える。

15 以上のようにすれば、それぞれのノズルの先端部においてノズル内流路の溶液が先端部から凸状に盛り上がっているため、溶液の凸状の部分において電界が集中し、電界強度が非常に高まる。そのため、電極に印加する電圧が低くても、溶液の表面張力を抗して、液滴が先端部から吐出し、液滴の飛翔が行われる。

好ましくは、それぞれの前記ノズル内流路の溶液が当該ノズルの先端部から凸状に盛り上がった状態を前記凸状メニスカス形成手段が形成した時に、前記吐出電圧印加手段が当該吐出電極に吐出電圧を印加する。

20 好ましくは、前記凸状メニスカス形成手段は、それぞれの前記ノズルに対応して設けられた圧電素子を有し、それぞれの前記圧電素子は、変形によって当該ノズル内流路の溶液の圧力を変化させる。

本発明の第4の側面によれば、ノズル先端から溶液を液滴として吐出する複数のノズルを有するノズルプレートを製造するに際して、吐出電圧を印加するための複数の吐出電極を基板上に形成し、前記複数の吐出電極全体を被覆するようにして前記基板上に感光性樹脂層を形成し、前記感光性樹脂層を露光・現像することによって、前記感光性樹脂層をそれぞれの前記吐出電極に対応させて前記基板に対して立設するとともにノズル径が $30 \mu m$ 以下のノズル形状に形成するとともに、それぞれの前記ノズル内に当該ノズルの先端部から当該吐出電極まで通ずるようにノズル内流路を形成する。

以上のように、感光性樹脂層を露光・現像するだけでノズルを形成するので、ノズル形状への柔軟性、多数のノズルを有したラインヘッドへの対応性、製造コストにおいて有利である。

好ましくは前記ノズルのノズル径を $20 \mu\text{m}$ 未満、更に好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $8 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $4 \mu\text{m}$ 以下にする。

好ましくは、前記感光性樹脂層をフッ素含有樹脂にする。

本発明の第5の側面によれば、液体吐出装置は、帯電した溶液の液滴の吐出を受ける受け面を有する基材にその先端部を対向させて配置されると共に当該先端部から前記液滴を吐出する、先端部の内径が $30 \mu\text{m}$ 以下のノズルと、前記ノズル内の溶液に吐出電圧を印加する吐出電圧印加手段と、このノズル内に溶液を供給するとともに、待機時に液面が前記ノズル内に位置するよう前記溶液の供給圧力を制御する溶液供給手段と、前記ノズル内の溶液に吐出電圧を印加する吐出電圧印加手段と、を備える。

上記「帯電した溶液の液滴の吐出を受ける受け面を有する基材」とは、吐出された溶液の液滴の着弾を受ける対象物をいい、材質的には特に限定しない。例えば、上記構成をインクジェットプリンタに適応した場合には用紙やシート等の記録媒体であり、導電性ペーストを用いて回路の形成を行う場合には回路が形成されるべきベースである。

上記「待機時」とは、液体吐出装置の稼動中において、次の吐出に備えている時をいう。吐出に備えている時とは、液体吐出装置が一時停止状態において吐出のタイミングが来るまで待っている状態や吐出状態において吐出タイミング待ち状態にあるもの、そして、多数のノズルを備えた液体吐出装置においては、吐出する必要性のないノズルが次の吐出のタイミングに備えて待っている状態をいう。

また、この動作は、待機時と定義されるすべての期間にわたって実施する必要はなく、溶液物性によって適宜選択して実施することができる。例えば、乾燥しやすい溶液物性、若しくは凝集しやすい溶液物性の場合は、すべての待機時に実施することが好ましく、乾燥し難い溶液物性、若しくは安定した溶液物性の場合は、必要なタイミングで実施すればよい。

本発明の第5の側面によれば、ノズルの先端部に液滴の受け面が対向するように、ノズル又は基材が配置される。これら相互の位置関係を実現するための配置作業は、ノズルの移動又は基材の移動のいずれにより行ってもよい。

そして、溶液供給手段によりノズル内に溶液が供給される。ノズル内の溶液は吐出を行うために帯電した状態にあることが要求される。なお、溶液の帯電に必要な電圧印加を行う帯電専用の電極を設けてもよい。

本発明の第5の侧面によれば、液面がノズル内にあるので、溶液がノズル吐出口付近5に付着することを抑えることができる。また、溶液の乾燥を防ぎ、溶液がノズルに固着することを防ぐことができる。そのため、ノズルの目詰まりを防止することができる。

好ましくは、前記液体吐出装置は、待機時に、前記溶液中の帯電成分を攪拌させる電圧を前記溶液に印加する攪拌電圧印加手段を備える。

以上のようにすれば、溶液内の帯電成分を均一に拡散した状態に保つことができるの10で、帯電成分が凝集することを抑えることができる。また、溶液を絶えず動かすことができるでの、ノズル内に溶液が付着することを抑え、溶液がノズルに固着することを防ぐことができる。そのため、ノズルの目詰まりを防止することができる。

好ましくは、前記吐出電圧印加手段と共にハーデウェアが、吐出開始電圧より小さい電圧範囲で振幅する繰り返し電圧を前記溶液に印加する動作を実行可能に構成される15ことにより、前記攪拌電圧印加手段が構成される。

以上のようにすれば、吐出電圧印加手段により電圧を印加するので、簡単な構造で溶液に電圧を印加することができる。さらに、吐出開始電圧より小さい電圧範囲で振幅する繰り返し電圧を印加するので、液滴を吐出させない状態で、溶液中の帯電成分を攪拌させることができ、帯電成分が凝集することを抑えることができる。また、溶液を絶え20ず動かすことができるので、ノズル内に溶液が付着することを抑え、溶液がノズルに固着することを防ぐことができる。そのため、ノズルの目詰まりを防止することができる。

好ましくは、少なくとも前記ノズルの流路の内側面が絶縁化されていると共に、前記流路内の溶液の周囲であって前記絶縁化した部分よりも外側に流動供給用電極が設けられてい。

25 上記「絶縁化した部分よりも外側に流動供給用電極を設ける」とは、ノズルの内側に絶縁膜を介して流動供給用電極を設ける場合も、ノズル全体を絶縁素材で形成すると共にノズルの外側に流動供給用電極を設ける場合も含むことを意味するものである。

一般に、管路の内面を絶縁すると共に当該絶縁部を介して設けた電極と、管路の内側の溶液に電圧を印加する電極とにより相互間に電位差を設けて各電極に電圧を印加する

と、絶縁された管路の内面に対する溶液のぬれ性が向上するという、いわゆるエレクトロウェッティング現象の効果を得ることができる。

以上のようにすれば、ノズルの内側面を絶縁した部分の外側に設けられた流動供給用電極による印加電圧と吐出電圧印加手段による印加電圧とに電位差を設けることで、

- 5 エレクトロウェッティング効果によりノズル内のぬれ性の向上を図ることができ、エレクトロウェッティング効果によるノズル内への溶液供給の円滑化を達成することができる。

前記ノズルの先端部の内径が $20 \mu\text{m}$ 未満、更に好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $8 \mu\text{m}$ 以下、 $4 \mu\text{m}$ 以下であると良い。

- 10 好ましくは、前記ノズルの吐出口の周縁部に前記ノズルの基材よりも撥水性の高い膜が成膜されている。

以上のようにすれば、ノズルの吐出口の周縁部に溶液が付着することを抑えることができる、溶液がノズルに固着することを防ぐことができる。そのため、ノズルの目詰まりを抑えることができる。

- 15 好ましくは、前記ノズルの内面に前記ノズルの基材よりも撥水性の高い膜が成膜されている。

以上のようにすれば、ノズルの内面に溶液が付着することを抑えることができるので、溶液がノズルに固着することを防ぐことができる。そのため、ノズルの目詰まりを抑えることができる。

- 20 好ましくは、前記ノズルがフッ素含有感光性樹脂から形成されている。

以上のようにすれば、ノズルに溶液が付着することを抑えることができるので、溶液がノズルに固着することを防ぐことができる。そのため、ノズルの目詰まりを抑えることができる。

- 25 本発明の第6の側面によれば、液滴吐出装置は、帯電した溶液の液滴の吐出を受ける受け面を有する基材にその先端部を対向させて配置されると共に当該先端部から前記液滴を吐出する、先端部の内径が $30 \mu\text{m}$ 以下のノズルと、このノズル内に溶液を供給する溶液供給手段と、前記ノズル内の溶液に吐出電圧を印加する吐出電圧印加手段と、前記ノズルの吐出口が開口する前記ノズルの端面上に成膜され、前記吐出口を囲む環状に形成され、ノズル基材よりも撥水性の高い膜と、を備える。

以上のようにすれば、前記溶液の液面が前記膜の内径を直径とし、ノズル外に凸なメニスカス形状にある時に前記吐出電圧印加手段により電圧が印加されると、ノズルから液滴が吐出される。

「帶電した溶液の液滴の吐出を受ける受け面を有する基材」とは、吐出された溶液の液滴の着弾を受ける対象物をいい、材質的には特に限定しない。例えば、上記構成をインクジェットプリンタに適応した場合には用紙やシート等の記録媒体であり、導電性ペーストを用いて回路の形成を行う場合には回路が形成されるべきベースである。

本発明の第6の側面によれば、ノズルの先端部に液滴の受け面が対向するように、ノズル又は基材が配置される。これら相互の位置関係を実現するための配置作業は、ノズルの移動又は基材の移動のいずれにより行ってもよい。

そして、溶液供給手段によりノズル内に溶液が供給される。ノズル内の溶液は吐出を行うために帶電した状態にあることが要求される。なお、溶液の帶電に必要な電圧印加を行う帶電専用の電極を設けてもよい。

ノズル内の溶液に吐出電圧が印加されると、静電力により溶液がノズルの先端側に誘導され、外部に突出した凸状メニスカスが形成される。この凸状メニスカスの頂点に電界が集中し、溶液の表面張力に抗して液滴が吐出される。

ノズルの吐出口付近の撥水性が低いほど、凸状メニスカスの曲率が小さいうちに、溶液がノズルの端面上に拡がってしまう。

しかし、本発明の第6の側面によれば、ノズルの吐出口が開口するノズルの端面上に、吐出口を囲む環状にノズル基材よりも撥水性の高い膜が成膜されるので、溶液が膜の内径より外側にぬれ拡がり難い。そのため、ノズル先端部において、膜の内径を直径として形成された凸状メニスカスの曲率をより高いレベルにまで大きくすることができ、メニスカスの頂点に電界をより高い集中度で集中させることができる。その結果、液滴の微小化を図ることができる。また、微小径のメニスカスを形成することができるため、メニスカスの頂点に電界が集中し易く、吐出電圧を低電圧化することができる。

吐出される液滴の微小化のためには、吐出口を囲む環状の膜の内径をノズルの内径と等しくすることが好ましい。

好ましくは、前記ノズルの先端部の内径が $20\text{ }\mu\text{m}$ 未満、更に好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $8\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $4\text{ }\mu\text{m}$ 以下であると良い。

本発明の第7の側面によれば、液体吐出装置は、帯電した溶液の液滴の吐出を受ける受け面を有する基材にその先端部を対向させて配置されると共に当該先端部から前記液滴を吐出する、先端部の内径が $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下のノズルと、このノズル内に溶液を供給する溶液供給手段と、前記ノズル内の溶液に吐出電圧を印加する吐出電圧印加手段と、前記ノズルの吐出口が開口する前記ノズルの端面上に成膜され、前記吐出口を囲む環状に形成され、前記ノズルの内面よりも撥水性の高い膜と、を備える。

以上のようにすれば、前記溶液の液面が前記膜の内径を直径とし、ノズル外に凸なメニスカス形状にある時に前記吐出電圧印加手段により電圧が印加されると、ノズルから液滴が吐出される。

本発明の第7の側面によれば、ノズルの吐出口が開口するノズルの端面上に、吐出口を囲む環状にノズルの内面よりも撥水性の高い膜が成膜されるので、ノズルの内面とノズルの端面の撥水性が等しい場合と比較して、溶液が膜の内径より外側にぬれ拡がり難くなる。そのため、ノズル先端部において、膜の内径を直径として形成された凸状メニスカスの曲率をより高いレベルにまで大きくすることができ、メニスカスの頂点に電界をより高い集中度で集中させることができる。その結果、液滴の微小化を図ることができる。また、微小径のメニスカスを形成することができるため、メニスカスの頂点に電界が集中しやすく、吐出電圧を低電圧化することができる。

好ましくは、前記ノズルの先端部の内径が $20\text{ }\mu\text{m}$ 未満、更に好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $8\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $4\text{ }\mu\text{m}$ 以下であると良い。

本発明の第8の側面によれば、液体吐出装置は、帯電した溶液の液滴の吐出を受ける受け面を有する基材にその先端部を対向させて配置されると共に当該先端部から前記液滴を吐出するとともにフッ素含有感光性樹脂により形成された、先端部の内径が $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下のノズルと、このノズル内に溶液を供給する溶液供給手段と、前記ノズル内の溶液に吐出電圧を印加する吐出電圧印加手段と、を備える。

本発明の第8の側面によれば、ノズルがフッ素含有感光性樹脂により形成されているので、溶液がぬれ拡がり難い。そのため、ノズル先端部において、凸状メニスカスの曲率をより高いレベルにまで大きくすることができ、メニスカスの頂点に電界をより高い集中度で集中させることができる。その結果、液滴の微小化を図ることができる。また、微小径のメニスカスを形成することができるため、メニスカスの頂点に電界が集中

し易く、吐出電圧を低電圧化することができる。さらに、ノズルに溶液が付着することを抑えることができるので、溶液がノズルに固着することを防ぎ、ノズルの目詰まりを抑えることができる。

5 好ましくは、前記ノズルの先端部の内径が $20 \mu\text{m}$ 未満、更に好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $8 \mu\text{m}$ 以下、 $4 \mu\text{m}$ 以下であると良い。

本発明の第 9 の側面によれば、液体吐出装置は、帶電した溶液の液滴の吐出を受ける受け面を有する基材にその先端部を対向させて配置され、当該先端部に形成された吐出口から前記液滴を吐出し、前記溶液が前記吐出口の周囲の素材に対して 45° 以上の接触角となる、先端部の内径が $30 \mu\text{m}$ 以下のノズルと、このノズル内に溶液を供給する溶液供給手段と、前記ノズル内の溶液に吐出電圧を印加する吐出電圧印加手段と、を備える。

10 本発明の第 9 の側面によれば、溶液とノズルの吐出口の周囲の素材との接触角が 45° 以上であるので、溶液がノズルの吐出口の周囲にぬれ抜がり難い。そのため、ノズル先端部において、凸状メニスカスの曲率をより高いレベルにまで大きくすることができ、メニスカスの頂点に電界をより高い集中度で集中させることができる。その結果、液滴の微小化を図ることができる。また、微小径のメニスカスを形成することができるため、メニスカスの頂点に電界が集中し易く、吐出電圧を低電圧化することができる。

15 本発明の第 10 の側面によれば、液体吐出装置は、帶電した溶液の液滴の吐出を受ける受け面を有する基材にその先端部を対向させて配置され、当該先端部に形成された吐出口から前記液滴を吐出し、前記溶液が前記吐出口の周囲の素材に対して 90° 以上の接触角となる、先端部の内径が $30 \mu\text{m}$ 以下のノズルと、このノズル内に溶液を供給する溶液供給手段と、前記ノズル内の溶液に吐出電圧を印加する吐出電圧印加手段と、を備える。

20 本発明の第 10 の側面によれば、溶液とノズルの吐出口の周囲の素材との接触角が 90° 以上であるので、溶液がノズルの吐出口の周囲によりぬれ抜がり難い。そのため、ノズル先端部において、凸状メニスカスの曲率をより高いレベルにまで大きくすることができ、メニスカスの頂点に電界をより高い集中度で集中させることができる。その結果、液滴の微小化を図ることができる。また、微小径のメニスカスを形成することができるため、メニスカスの頂点に電界が集中し易く、吐出電圧を低電圧化することができる。

できる。また、接触角が90度以上になると、メニスカス形状の形成が安定し、吐出液滴量の安定化が図りやすくなり、応答性が向上する。

本発明の第11の側面によれば、液体吐出装置は、帯電した溶液の液滴の吐出を受け受け面を有する基材にその先端部を対向させて配置され、当該先端部に形成された吐5 出口から前記液滴を吐出し、前記溶液が前記吐出口の周囲の素材に対して130度以上の接触角となる、先端部の内径が30μm以下のノズルと、このノズル内に溶液を供給する溶液供給手段と、前記ノズル内の溶液に吐出電圧を印加する吐出電圧印加手段と、を備える。

本発明の第11の側面によれば、溶液とノズルの吐出口の周囲の素材との接触角が10 1 10 30度以上であるので、溶液がノズルの吐出口の周囲によりぬれ拡がり難い。そのため、ノズル先端部において、凸状メニスカスの曲率をより高いレベルにまで大きくすることができ、メニスカスの頂点に電界をより高い集中度で集中させることができる。その結果、液滴の微小化を図ることができる。また、微小径のメニスカスを形成することができるため、メニスカスの頂点に電界が集中し易く、吐出電圧を低電圧化することができる。また、接触角が130度以上になると、メニスカス形状の形成が極めて安定し、吐出液滴量の安定化がより図りやすくなり、さらに応答性が向上する。

好ましくは、前記ノズルの先端部の内径が20μm未満、更に好ましくは10μm以下、更に好ましくは8μm以下、4μm以下であると良い。

本発明の第12の側面によれば、液体吐出装置は、ノズル径が30[μm]以下のノ20 ズルと、前記ノズルまで溶液を導く供給路と、前記ノズル内の溶液に吐出電圧を印加する吐出電圧印加手段と、前記ノズル内又は前記ノズル内及び前記供給路内に洗浄液を流通し、前記ノズル又は前記ノズル及び前記供給路を洗浄液で洗浄する洗浄装置と、を備え、前記吐出電圧印加手段による前記吐出電圧の前記ノズル内の溶液への印加に基づき、前記ノズルの先端部から前記先端部に対向配置された基材に対して、帯電した溶液を液滴として吐出する。

「基材」とは吐出された溶液の液滴の着弾を受ける対象物をいい、材質的には特に限定されないものとする。従って、例えば、液体吐出装置をインクジェットプリンタに適応した場合には、用紙やシート等の記録媒体が基材に相当し、導電性ペーストを用いて回路の形成を行う場合には、回路が形成されるべきベースが基材に相当することとなる。

ノズルの先端部に溶液受け面が対向するように、ノズル又は基材が配置される。これら相互の位置関係を実現するための配置作業は、ノズルの移動又は基材の移動のいずれにより行っても良い。

そして、ノズル内の溶液は吐出を行うために帶電した状態にあることが要求される。

5 なお、溶液の帶電は、吐出電圧を印加する吐出電圧印加手段により吐出されない範囲での帶電専用の電極による電圧印加により行っても良い。

本発明の第12の側面によれば、ノズル又はノズル及び供給路を洗浄液で洗浄する洗浄装置が備えられる。そして、洗浄装置によって、ノズル内又はノズル内及び供給路内に洗浄液が流通される。例えば、溶液に微細粒子が含有されていると、ノズル内や供給路内にて凝集した前記微細粒子の凝集体がノズルの先端部の溶液が吐出される開口（以下、「吐出口」という。）に詰まることでノズルの目詰まりが発生する虞があるが、ノズル内又はノズル内及び供給路内に洗浄液を流通させることによって、ノズル内や供給路内に存する微細粒子の凝集体を外部に排出して、ノズル内や供給路内を洗浄できる。また、微細粒子の凝集体が供給路内面やノズル内に固着した状態であっても、流通された洗浄液の洗浄効果によって凝集体が供給路内面から取り除かれることで、供給路内面及びノズル内が洗浄されることとなる。さらに、例えば、ノズル内や供給路内にゴミや溶液が固化することで生じる固形分等の不純物が存在する場合であっても、前記不純物は洗浄液によって取り除かれることとなる。

20 このように、ノズル内や供給路内を洗浄できるので、ノズル径が30 [μm] 以下のノズルであっても、溶液の吐出時におけるノズルの目詰まりが発生しにくくなり、ノズルの目詰まりを防止することができる。

好ましくは、前記洗浄装置が前記ノズルへの溶液の供給方向に沿って前記洗浄液を流通する。

25 以上のようにすれば、洗浄装置によって、ノズルへの溶液の供給方向に沿って洗浄液が流通される。すなわち、洗浄液は、供給路内へと導入されてこの供給路内をノズル側へと流れ、ノズルの先端部から外部に排出される。従って、例えば供給路内に溶液が存する場合には、供給路内の溶液を流通された洗浄液がノズル側へと押し出して、ノズルの先端部から外部に排出することとなる。

好ましくは、前記洗浄装置は、前記ノズルの外面を前記先端部側から覆うキャップ部

材と、前記キャップ部材を介して前記ノズル内を吸引する吸引ポンプと、を備える。

以上のようにすれば、洗浄装置には、ノズルの外面をノズルの先端部側から覆うキャップ部材と、キャップ部材を介してノズル内を吸引する吸引ポンプとが備えられる。これにより、吸引ポンプによって、キャップ部材を介してノズル内に存する溶液や洗浄液

5 等が吸引されることになる。すなわち、ノズル内及び供給路内へ洗浄液を流通する場合において、ノズル内や供給路内に溶液が存在すると、吸引ポンプは前記溶液を吸引するとともに、ノズル内又はノズル内及び供給路内へと洗浄液が流通されるように洗浄液を吸引することとなる。

また、吸引ポンプがノズル内への溶液の供給に用いられても良く、この場合には、吸引ポンプによって、例えば溶液が収納されている溶液収納部内の溶液がノズル内に供給されるように溶液が吸引されることとなる。

ここで、ノズル内又はノズル内及び供給路内への洗浄液の流通とノズル内への溶液の供給とが、単一の吸引ポンプによって行われても良い。すなわち、例えば、前記洗浄液の流通と前記溶液の供給とを切り替え可能な切替手段を備える構成とすることにより、
15 単一の吸引ポンプによる前記洗浄液の流通と前記溶液の供給とが実現可能となる。

好ましくは、前記洗浄装置は、前記ノズルの外面に向けて前記洗浄液を噴射可能な噴射孔を有するヘッド部を備える。

ここで、ノズル外面に噴射される洗浄液は、突出型のノズル形状においては少なくともノズル先端面に、又はフラット型のノズル形状においてはノズル穴及びノズル穴周辺
20 に対して、略垂直に噴射することが重要であり、またその流速も速い方が好ましい。

以上のようにすれば、洗浄装置には、ノズルの外面に向けて洗浄液を噴射可能な噴射孔を有するヘッド部が備えられる。これにより、ヘッド部の噴射孔から洗浄液がノズルの外面に向けて噴射されるので、ノズルの外面が洗浄液により洗浄されることとなる。すなわち、例えばノズルから溶液の吐出を繰り返すことにより、ノズルの外面、特にノ
25 ズルの先端部側の外面には溶液が付着して固化することで固着物が生じることとなる。そして、前記溶液の付着及び固着が繰り返し行われることで、固着物の固着が先端部の溶液吐出口にまで及んでしまい、ノズルの目詰まりが発生する虞があるが、ノズルの外面に向けて洗浄液を噴射することにより、洗浄液の洗浄効果によって、ノズルの先端部側の外面に存する溶液の固着物、並びに前記溶液吐出口に存する固着物を除去できる。

これにより、ノズルの目詰まりを防止できる。

好ましくは、前記キャップ部材に前記ノズルの外面に向けて前記洗浄液を噴射可能な噴射孔が設けられ、前記吸引ポンプは、前記噴射孔から前記外面に噴射された前記洗浄液を吸引する。

5 以上のようにすれば、吸引ポンプによって、キャップ部材に備わる噴射孔からノズルの外面に噴射された洗浄液を吸引することができる。つまり、ノズルの外面への洗浄液の噴射、並びに噴射された洗浄液の吸引ポンプによる吸引を、单一のキャップ部材を介して行うことが可能となる。即ち、目詰まりが発生し易いノズル先端部の固着物を、キャップ部材からノズル穴に向けて噴射された洗浄液によって洗浄除去し、統いて、吸引
10 ポンプによる吸引動作によってノズル内部及び吐出溶液の供給路をスムーズに洗浄することができる。

好ましくは、前記洗浄液は、高周波の振動が加えられたものである。更に好ましくは、前記振動が超音波である。

15 以上のようにすれば、洗浄液は、例えばメガヘルツの高周波の振動が加えられているので、水粒子を加速させることにより、通常の流水洗浄液では除去が困難なサブミクロンの微粒子の洗浄除去も容易に行うことができる。

好ましくは、前記液体吐出装置は、前記供給路を介して前記ノズルに供給される溶液を収納する溶液収納部と、前記溶液収納部内に収納されている溶液に対し振動を付与することで、溶液に含有される微細粒子を分散させる振動発生装置と、を備える。
20 ここで、微細粒子とは、溶液中の溶質を構成する成分に含まれている各種の微細な粒子のことであり、溶液がインクである場合には、色剤、添加剤並びに分散剤等の成分を構成する各種粒子に相当し、溶液が導電性ペーストである場合には、A g (銀)、A u (金)などの各種金属等の粒子に相当する。

25 以上のようにすれば、供給路を介してノズルに供給される溶液を収納する溶液収納部が備えられる。また、溶液収納部内に収納されている溶液に対し振動を付与することで、溶液に含有される微細粒子を分散させる振動発生装置が備えられる。これにより、振動発生装置によって、溶液収納部に収納されている溶液に振動が付与されて溶液中の微細粒子が攪拌され分散させられるので、溶液中における微細粒子の密度は偏りがない状態となる。すなわち、溶液中において微細粒子の密度に偏りがある場合、微細粒子が凝集

し易くなつて微細粒子の凝集体を形成することとなるが、振動発生装置によって溶液に對し振動が付与されるので、溶液中の微細粒子の凝集体は粉碎されるとともに、溶液中の微細粒子の密度に偏りがなくなるため、微細粒子が凝集して前記凝集体を形成しにくくなる。従い、例えば溶液が溶液収納部からノズルに供給される際において、ノズルに

5 前記凝集体が詰まる確率を低減できるとともに、ノズル又は供給路に微細粒子の凝集体が固着する確率も低減できる。

また、振動発生装置によって、超音波が照射されることにより溶液に対して振動が付与されるので、超音波の照射に基づき発生する細かい振動を溶媒を介して溶液中の微細粒子に付与でき、微細粒子を効率的に搅拌・分散させて、微細粒子の密度に偏りがない

10 状態とすることができる。

また、溶液収納部の外側から超音波を照射することにより、溶液に接触せずに溶液に對して振動を付与することができ、溶液中における微細粒子の分散を好適に行える。従い、溶液中の微細粒子の分散にかかる作業効率を高めることができる。

15 好ましくは、前記洗浄装置は、前記ノズルからの溶液の吐出停止時に、前記ノズル内又は前記ノズル内及び前記供給路内に前記洗浄液を充たした状態で、前記洗浄液の流通を停止可能である。

20 以上のようにすれば、洗浄装置によって、ノズルからの溶液の吐出停止時に、ノズル内又はノズル内及び供給路内に洗浄液を充たした状態で、洗浄液の流通が停止されるので、例えば供給路内やノズル内に微細粒子の凝集体や不純物等が固着している場合であつても、前記微細粒子の凝集体や不純物等に対して洗浄液が作用する時間を十分に確保できる。従い、ノズル内や供給路内の洗浄を効果的に行うことができる。

好ましくは前記ノズル径が $20 \text{ } [\mu\text{m}]$ 未満、更に好ましくは $10 \text{ } [\mu\text{m}]$ 以下、更に好ましくは $8 \text{ } [\mu\text{m}]$ 以下、更に好ましくは $4 \text{ } [\mu\text{m}]$ 以下である。

25 本発明によれば、ノズルを從来にない超微小径としてノズル先端部に電界を集中させて電界強度を高めることに特徴がある。ノズルの小径化に関しては後の記載により詳述する。かかる場合、ノズルの先端部に對向する対向電極がなくとも液滴の吐出を行うことが可能である。例えば、対向電極が存在しない状態で、ノズル先端部に對向させて基材を配置した場合、当該基材が導体である場合には、基材の受け面を基準としてノズル先端部の面對称となる位置に逆極性の鏡像電荷が誘導され、基材が絶縁体である

場合には、基材の受け面を基準として基材の誘電率により定まる対称位置に逆極性の映像電荷が誘導される。そして、ノズル先端部に誘起される電荷と鏡像電荷又は映像電荷間での静電力により液滴の飛翔が行われる。

但し、対向電極を不要とすることができるが、対向電極を併用しても構わない。対向

5 電極を併用する場合には、当該対向電極の対向面に沿わせた状態で基材を配置すると共に対向電極の対向面がノズルからの液滴吐出方向に垂直に配置されることが望ましく、ノズル-対向電極間での電界による静電力を飛翔電極の誘導のために併用することも可能となるし、対向電極を接地すれば、帯電した液滴の電荷を対向電極を介して逃がすことができ、電荷の蓄積を低減する効果も得られるので、むしろ併用することが望ましい

10 構成といえる。

(1) ノズルを電気絶縁材で形成するとともにノズル内に吐出電圧印加用の電極を挿入し又は当該電極として機能するメッキ形成を行うことが好ましい。

(2) ノズルを電気絶縁材で形成し、ノズル内に電極を挿入或いは電極としてのメッキを形成すると共にノズルの外側にも吐出用の電極を設けることが好ましい。

15 ノズルの外側の吐出用電極は、例えば、ノズル先端側端面或いは、ノズルの先端部側の側面の全周若しくは一部に設けられる。

(1) 及び(2) のようにすれば、上記本発明による作用効果に加え、吐出力を向上させることができるので、ノズル径をさらに微小化しても、低電圧で液滴を吐出することができる。

20 (3) 基材を導電性材料または絶縁性材料により形成することが好ましい。

(4) 吐出電極に印加される吐出電圧 V は次式(1)の範囲を満足することが好ましい。

$$h \sqrt{\frac{\gamma\pi}{\epsilon_0 d}} > V > \sqrt{\frac{\gamma kd}{2\epsilon_0}} \quad (1)$$

25 ただし、 γ : 溶液の表面張力 [N/m]、 ϵ_0 : 真空の誘電率 [F/m]、 d : ノズル直徑 [m]、 h : ノズル-基材間距離 [m]、 k : ノズル形状に依存する比例定数 (1.5 < k < 8.5) とする。

(5) 印加する吐出電圧が 1 0 0 0 [V] 以下であることが好ましい。

吐出電圧の上限値をこのように設定することにより、吐出制御を容易とすると共に装置の耐久性の向上及び安全対策の実行により確実性の向上を容易に図ることが可能となる。

5 (6) 印加する吐出電圧が 5 0 0 [V] 以下であることが好ましい。

吐出電圧の上限値をこのように設定することにより、吐出制御をより容易とすると共に装置の耐久性のさらなる向上及び安全対策の実行により確実性のさらなる向上を容易に図ることが可能となる。

(7) ノズルと基材との距離が 5 0 0 [μm] 以下とすることが、ノズル径を微小に

10 した場合でも高い着弾精度を得ることができるので好ましい。

(8) ノズル内の溶液に圧力を印加するように構成することが好ましい。

(9) 単一パルスによって吐出する場合、

$$\tau = \frac{\varepsilon}{\sigma} \quad \cdot (2)$$

15 により決まる時定数 τ 以上のパルス幅 Δt を印加する構成としても良い。ただし、 ε : 溶液の誘電率 [F/m]、 σ : 溶液の導電率 [S/m] とする。

図面の簡単な説明

図 1 A は、ノズル径を $\phi 0.2 [\mu\text{m}]$ とした場合、ノズルと対向電極との距離が 2000 [μm] 20 に設定されたときの電界強度分布を示す図であり、

図 1 B は、ノズル径を $\phi 0.2 [\mu\text{m}]$ とした場合、ノズルと対向電極との距離が 100 [μm] に設定されたときの電界強度分布を示す図であり、

図 2 A は、ノズル径を $\phi 0.4 [\mu\text{m}]$ とした場合、ノズルと対向電極との距離が 2000 [μm] に設定されたときの電界強度分布を示す図であり、

25 図 2 B は、ノズル径を $\phi 0.4 [\mu\text{m}]$ とした場合、ノズルと対向電極との距離が 100 [μm] に設定されたときの電界強度分布を示す図であり、

図 3 A は、ノズル径を $\phi 1 [\mu\text{m}]$ とした場合、ノズルと対向電極との距離が 2000 [μm]

に設定されたときの電界強度分布を示す図であり、

図3Bは、ノズル径を $\phi 1$ [μm]とした場合、ノズルと対向電極との距離が 100 [μm] に設定されたときの電界強度分布を示す図であり、

図4Aは、ノズル径を $\phi 8$ [μm]とした場合、ノズルと対向電極との距離が 2000 [μm] に設定されたときの電界強度分布を示す図であり、

5 図4Bは、ノズル径を $\phi 8$ [μm]とした場合、ノズルと対向電極との距離が 100 [μm] に設定されたときの電界強度分布を示す図であり、

図5Aは、ノズル径を $\phi 20$ [μm]とした場合、ノズルと対向電極との距離が 2000 [μm] に設定されたときの電界強度分布を示す図であり、

10 図5Bは、ノズル径を $\phi 20$ [μm]とした場合、ノズルと対向電極との距離が 100 [μm] に設定されたときの電界強度分布を示す図であり、

図6Aは、ノズル径を $\phi 50$ [μm]とした場合、ノズルと対向電極との距離が 2000 [μm] に設定されたときの電界強度分布を示す図であり、

15 図6Bは、ノズル径を $\phi 50$ [μm]とした場合、ノズルと対向電極との距離が 100 [μm] に設定されたときの電界強度分布を示す図であり、

図7は、図1～図6の各条件下での最大電界強度を示す图表であり、

図8は、ノズルのノズル径とノズルの先端位置に液面があるとした時の最大電界強度との関係を示す線図であり、

20 図9は、ノズルのノズル径とノズル先端部で吐出する液滴が飛翔を開始する吐出開始電圧、該初期吐出液滴のレイリー限界での電圧値及び吐出開始電圧とレイリー限界電圧値の比との関係を示す線図であり、

図10は、ノズル径とノズル先端部の強電界の領域の関係で表されるグラフであり、

図11は、第1の実施の形態における静電吸引型液体吐出ヘッド100を一部破断して示した斜視図であり、

25 図12は、液体吐出ヘッド100に備わる液室構造102を底面から見て示した断面図であり、

図13は、液体吐出ヘッド100に備わるノズルプレート104を示した図であり、

図14は、図13に示された切断線XIV-XIVに沿った断面図であり、

図15Aは、溶液室側に丸みを設けた例としてノズル内流路の形状を示す一部切り欠

いた斜視図であり、

図15Bは、流路内壁面をテーパ周面とした例としてノズル内流路の形状を示す一部切り欠いた斜視図であり、

5 図15Cは、テーパ周面と直線状の流路とを組み合わせた例としてノズル内流路の形
状を示す一部切り欠いた斜視図であり、

図16は、上記液体吐出ヘッド100の製造方法の工程を示した図面であり、

図17Aは、上記液体吐出ヘッド100の製造方法の工程を示した平面図であり、

図17Bは、切断線XVII-XVIIに沿った断面図であり、

図18は、上記液体吐出ヘッド100の製造方法の工程を示した図面であり、

10 図19は、上記液体吐出ヘッド100の製造方法の工程を示した図面であり、

図20は、上記液体吐出ヘッド100の製造方法の工程を示した図面であり、

図21は、上記液体吐出ヘッド100の製造方法の工程を示した図面であり、

図22Aは、吐出を行わない場合における時間と溶液に印加される電圧との関係を示すグラフであり、

15 図22Bは、吐出を行わない場合のノズル103の状態を示した断面図であり、

図22Cは、吐出を行う場合における時間と溶液に印加される電圧との関係を示すグラフであり、

図22Dは、吐出を行わない場合のノズル103の状態を示す断面図であり、

図23は、第2の実施の形態における液体吐出装置1020を示す構成図であり、

20 図24Aは、吐出を行わない場合における時間と溶液に印加される電圧との関係を示すグラフであり、

図24Bは、吐出を行わない場合のノズル1021の状態を示す断面図であり、

図24Cは、吐出を行う場合における時間と溶液に印加される電圧との関係を示すグラフであり、

25 図24Dは、吐出を行わない場合のノズル1021の状態を示す断面図であり、

図25は、第2の実施の形態における液体吐出装置1020のノズル1021を示す断面図であり、

図26は、第2の実施の形態における液体吐出装置1020の吐出待機時の電圧印加
パターンを示す図であり、

図27は、第2の実施の形態における液体吐出装置1020のテスト駆動パターンを示す図であり、

図28は、第2の実施の形態における液体吐出装置1020を用いた実験例の実験条件と実験結果を示す図表であり、

5 図29は、第3の実施の形態における液体吐出装置1040を示す図であり、

図30Aは、第3の実施の形態における液体吐出装置1040のノズル内流路1022内の溶液がノズル1021の先端部において凹状にメニスカスを形成している状態を示す図であり、

10 図30Bは、第3の実施の形態における液体吐出装置1040のノズル内流路1022内の溶液がノズル1021の先端部において凸状にメニスカスを形成している状態を示す図であり、

図30Cは、第3の実施の形態における液体吐出装置1040のノズル内流路1022内の溶液の液面を所定距離だけ引き込んだ状態を示す図であり、

図31は、第4の実施形態の液体吐出装置2020を示す図であり、

15 図32Aは、吐出を行わない場合における時間と溶液に印加される電圧との関係を示すグラフであり、

図32Bは、吐出を行わない場合のノズル2021の状態を示した断面図であり、

図32Cは、吐出を行う場合における時間と溶液に印加される電圧との関係を示すグラフであり、

20 図32Dは、吐出を行わない場合のノズル2021の状態を示す断面図であり、

図33Aは、第4の実施の形態における液体吐出装置2020のノズル2021を吐出口側から見て示す平面図であり、

図33Bは、第4の実施の形態における液体吐出装置2020のノズル2021を示す断面図であり、

25 図34Aは、第4の実施の形態の液体吐出装置2021の比較例として、撥水膜を設けなかった場合のノズル2104の先端に凹状メニスカスが形成された状態を示す断面図であり、

図34Bは、ノズル2104の先端に凹状メニスカスが形成された後に、凸状メニスカスが形成された状態を示す断面図であり、

図34Cは、ノズル2104の先端に凸状メニスカスが形成された後に、溶液がノズル2104で拡がる状態を示す断面図であり、

図35Aは、第4の実施の形態における液体吐出装置2020のノズル2021の先端に凹状メニスカスが形成された状態を示す断面図であり、

5 図35Bは、ノズル2021の先端に凹状メニスカスが形成された後に、凸状メニスカスが形成された状態を示す断面図であり、

図35Cは、ノズル2021の先端に凸状メニスカスが形成された後に、更にメニスカスの曲率が大きくなった状態を示す断面図であり、

図36Aは、別のノズル2021を吐出口側から見て示す平面図であり、

10 図36Bは、別のノズル2021を示す断面図であり、

図37は、第5の実施の形態における液体吐出装置のノズル2021の断面図であり、

図38は、ノズルにおける撥水膜処理の効果を比較する実験の条件及び結果を示す図表であり、

図39は、第6の実施の形態における液体吐出装置3100の構成図であり、

15 図40は、液体吐出装置3100の構成のうち溶液の吐出動作に直接関わりある構成を示す図であり、

図41Aは、吐出を行わない場合における時間と溶液に印加される電圧との関係を示すグラフであり、

図41Bは、吐出を行わない場合のノズル3051の状態を示した断面図であり、

20 図41Cは、吐出を行う場合における時間と溶液に印加される電圧との関係を示すグラフであり、

図41Dは、吐出を行わない場合のノズル3051の状態を示す断面図であり、

図42は、それぞれの実施の形態におけるノズルの電界強度の計算を説明するための図であり、

25 図43は、液体吐出機構の側面断面図であり、

図44は、それぞれの実施の形態の液体吐出装置における距離-電圧の関係による吐出条件を説明するための図である。

以下に、本発明を実施するための最良の形態について図面を用いて説明する。但し、以下に述べる実施の形態には、本発明を実施するために技術的に好ましい種々の限定が付されているが、発明の範囲を以下の実施の形態及び図示例に限定するものではない。

以下の実施の形態で説明する静電吸引型液体吐出装置及び液体吐出装置に備わった各
5 ノズルのノズル径は、30 [μm] 以下であることが好ましく、さらに好ましくは20 [μm] 未満、さらに好ましくは10 [μm] 以下、さらに好ましくは8 [μm] 以下、さらに好ましくは4 [μm] 以下とすることが好ましい。また、ノズル径は、0. 2 [μm] より大きいことが好ましい。以下、ノズル径と電界強度との関係について、図1 A
10 ～図6 A及び図1 B～図6 Bを参照しながら以下に説明する。図1 A～図6 Aに対応し
て、ノズル径を ϕ 0. 2, 0. 4, 1, 8, 20 [μm] 及び参考として従来にて使用
されていノズル径 ϕ 50 [μm] の場合の電界強度分布を示す。図1 B～図6 Bに対応し
て、ノズル径を ϕ 0. 2, 0. 4, 1, 8, 20 [μm] 及び参考として従来にて使用
されていノズル径 ϕ 50 [μm] の場合の電界強度分布を示す。

ここで、各図において、ノズル中心位置とは、ノズル先端の液体吐出孔の液体吐出面
15 の中心位置を示す。また、図1 A～図6 Aは、ノズルと対向電極との距離が2000 [μm] に設定されたときの電界強度分布を示し、図1 B～図6 Bは、ノズルと対向電極との距離が1000 [μm] に設定されたときの電界強度分布を示す。なお、印加電圧は、各条件とも200 [V] と一定にした。図中の分布線は、電荷強度が 1×10^6 [V/m] から 1×10^7 [V/m] までの範囲を示している。

20 図7に、各条件下での最大電界強度を示す図表を示す。

図1 A～図6 A、図1 B～図6 Bから、ノズル径が ϕ 20 [μm] (図5 A、図5 Bを
参照。) 以上だと電界強度分布は広い面積に広がっていることが分かった。また、図7の
図表から、ノズルと対向電極の距離が電界強度に影響していることも分かった。

これらのことから、ノズル径が ϕ 8 [μm] (図4 A、図4 Bを参照。) 以下であると
25 電界強度は集中すると共に、対向電極の距離の変動が電界強度分布にほとんど影響する
ことがなくなる。従って、ノズル径が ϕ 8 [μm] 以下であれば、対向電極の位置精度
及び基材の材料特性のバラつきや厚さのバラツキの影響を受けずに安定した吐出が可能
となる。

次に、ノズルのノズル径とノズルの先端位置に液面があるとした時の最大電界強度と

の関係を図8に示す。

図8に示すグラフから、ノズル径が $\phi 4$ [μm] 以下になると、電界集中が極端に大きくなり最大電界強度を高くすることができるのが分かった。これによって、溶液の初期吐出速度を大きくすることができるので、液滴の飛翔安定性が増すと共に、ノズル先端部での電荷の移動速度が増すために吐出応答性が向上する。

統いて、吐出した液滴における帯電可能な最大電荷量について、以下に説明する。液滴に帯電可能な電荷量は、液滴のレイリー分裂（レイリー限界）を考慮した以下の（3）式で示される。

$$q = 8 \times \pi \times \sqrt{\epsilon_0 \times \gamma \times \frac{d_0^3}{8}} \quad (3)$$

10

ここで、 q はレイリー限界を与える電荷量 [C]、 ϵ_0 は真空の誘電率 [F/m]、 γ は溶液の表面張力 [N/m]、 d_0 は液滴の直径 [m] である。

上記（3）式で求められる電荷量 q がレイリー限界値に近いほど、同じ電界強度でも静電力が強く、吐出の安定性が向上するが、レイリー限界値に近すぎると、逆にノズル

15

の液体吐出孔で溶液の霧散が発生してしまい、吐出安定性に欠けてしまう。

ここで、ノズルのノズル径とノズル先端部で吐出する液滴が飛翔を開始する吐出開始電圧、該初期吐出液滴のレイリー限界での電圧値及び吐出開始電圧とレイリー限界電圧値の比との関係を示すグラフを図9に示す。

図9に示すグラフから、ノズル径が $\phi 0.2$ [μm] から $\phi 4$ [μm] の範囲において、吐出開始電圧とレイリー限界電圧値の比が0.6を超え、液滴の帯電効率が良い結果となっており、該範囲において安定した吐出が行えることが分かった。

例えば、図10に示すノズル径とノズル先端部の強電界 (1×10^6 [V/m] 以上) の領域の関係で表されるグラフでは、ノズル径が $\phi 0.2$ [μm] 以下になると電界集中の領域が極端に狭くなることが示されている。このことから、吐出する液滴は、加速するためのエネルギーを十分に受けることができず飛翔安定性が低下することを示す。

よって、ノズル径は $\phi 0.2$ [μm] より大きく設定することが好ましい。

以下、本発明を適用した6つの実施の形態について説明する。

〔第1の実施の形態〕

図11～図21を参照して第1の実施の形態について説明する。

本発明を適用した実施の形態としての静電吸引型液滴吐出装置は、図11に示されるように凸状メニスカス形成手段としての第1の液室隔壁106, 106, …及び第2の液室隔壁107, 107, …が設けられた静電吸引型液体吐出ヘッド100と、液体吐出ヘッド100の各溶液供給チャネル101への溶液の供給圧力を付与する供給ポンプと、液体吐出ヘッド100を駆動するための回路（図13、図14に示された吐出電圧印加手段25及び対向電極23）と、から構成されている。

図11を用いて液体吐出ヘッド100について説明する。ここで、図11は、本発明を適用した実施の形態としての液体吐出ヘッド100の底面を紙面手前側にして示すとともに液体吐出ヘッド100を一部破断して示した斜視図である。図11に示すように、液体吐出ヘッド100は、液室としての溶液供給チャネル101を複数内部に形成した液室構造102と、液室構造102の底部に取り付けられた、帯電可能な溶液を液滴としてその先端部から吐出する超微小径のノズル103をそれぞれの溶液供給チャネル101に対応して具備したノズルプレート104と、を備える。

液室構造102について説明する。図12は、液室構造102を底面方向から見て一つの溶液供給チャネル101を主に示した断面図である。図11及び図12に示すように、液室構造102は液室側壁105を具備し、液室側壁105に対して一体的に突条に形成された複数の第1の液室隔壁106, 106, …が互いに平行となるように液室側壁105に設けられている。それぞれの第1の液室隔壁106には第2の液室隔壁107が積み重なっており、第2の液室隔壁107は接着剤層108を介して第1の液室隔壁106に接着固定されている。これにより、液室側壁105上においては、第1の液室隔壁106及び第2の液室隔壁107の一対からなる突条が複数互いに平行に配列していることによって複数の溝が形成されている。そして、カバープレート110が、液室側壁105に対向するように且つ前記複数の溝を被覆するようにして、第2の液室側壁107, 107, …上に接着剤層109を介して接着固定されている。これにより、一対の第1の液室隔壁106と、一対の第2の液室隔壁107と、液室側壁105と、カバープレート110とによって区画された溶液供給チャネル101が複数形成される。この液室構造102の底面においては、各溶液供給チャネル101の底が開口しており、

液室構造102の底面に後述するノズルプレート104を接着固定することで各溶液供給チャネル101を塞ぐ。ノズルプレート104には、各溶液供給チャネル101に対応してノズル103が形成されている。

各溶液供給チャネル101は、液室側壁105の上端面111に近いところで浅くなっている。上端面111付近に浅溝118が形成されている。カバープレート110の上部には、液体導入口119、それに接続したマニホールド120が形成されている。そして、各溶液供給チャネル101がカバープレート110で覆われることにより、各溶液供給チャネル101の上端部がマニホールド120及び液体導入口119を介して溶液を貯蔵した液体供給源に接続される。この液体吐出ヘッド100には各溶液供給チャネル101への溶液の供給圧力を付与する供給ポンプ（溶液供給手段）を備え付けられており、この供給ポンプによって付与された圧力により液体供給源から各溶液供給チャネル101に溶液が供給される。この供給ポンプは、後述するノズル103の先端部から溶液がこぼれ出さない範囲の供給圧力を維持して溶液の供給を行う。

液室隔壁106、107の壁面には制御電極121が設けられており、制御電極121上に絶縁層125が設けられている。制御電極121を絶縁層125で被覆して溶液供給チャネル101の内壁を絶縁性とするのは、後述するノズルプレート104の吐出電極142と制御電極121との間に存する溶液を通じてストロークが発生することを防止するためである。絶縁層125の材質及び膜厚については、溶液の導電性及び印加電圧を考慮して決める必要がある。絶縁層125としては、パリレン樹脂を蒸着法で成膜したもの、 SiO_2 、 Si_3N_4 をCVD法で成膜したものが適当である。

第1の液室隔壁106の設けられた液室側壁105の面と反対となる面に取り付けられた駆動基板122には、各溶液供給チャネル101に対応した導電パターン123が形成され、その導電パターン123と制御電極121はワイヤボンディング法によって導線124で接続されている。

液室隔壁106、107は圧電セラミックプレートで、強誘電性を有するチタン酸ジルコン酸鉛系（PZT）の圧電セラミック材料で形成されており、積層方向でかつ互いに相反する方向に分極されている。液室隔壁106、107は、制御電極121に電圧が印加されることで変形し、溶液供給チャネル101内の溶液に圧力が付与されるが、液滴隔壁106、107単独での圧力では、後述するノズル103の先端部から液滴が

吐出せずに、ノズル103の先端部から外部に突出した凸状メンスカスが形成されるだけである。つまり、これら液室隔壁106, 106, …及び液室隔壁107, 107, …は、それぞれのノズル内流路145の溶液が先端部から凸状に盛り上がった状態を形成する凸状メンスカス形成手段を構成していることになる。

5 次に、ノズルプレート104について説明する。図13は、ノズルプレート104の底面図であり、図14は、ノズルプレート104を図13の切断線XIV-XIVで破断して示した断面図である。ノズルプレート104は、ベースとなる電気絶縁性の基板141と、基板141の表面141aに形成された複数の吐出電極142, 142, …と、複数の吐出電極142, 142, …を介して基板141の表面141a一面に積層されたノズル層143と、を備える。

基板141の裏面141bは、上記の液室構造102の底面に接着剤等を介して接着している。また、基板141には複数の貫通孔141c, 141c, …が形成されており、これら貫通孔141c, 141c, …はそれぞれ溶液供給チャネル101に対応するように配列されており、それぞれの溶液供給チャネル101に連通している。つまり、
15 貫通孔141cは、溶液供給チャネル101の下部を構成している。

吐出電極142, 142, …は、それぞれの貫通孔141cに対応するように形成されている。各吐出電極142は対応する貫通孔141cを塞ぐようにして基板141の表面141aに形成されており、底面視した場合に各吐出電極142が対応する貫通孔141cに重なっている。つまり、各吐出電極142は、対応する溶液供給チャネル1
20 01に面しており、対応する溶液供給チャネル101の底面を構成している。吐出電極142には、貫通孔141cに重なった部分において貫通穴142aが形成されており、この貫通穴142aは対応した溶液供給チャネル101に連通している。また、それぞれの吐出電極142には一体的に形成された配線144が接続されており、それぞれの配線144は後述するパイアス電源30に接続されている。図面においては、底面視した場合に吐出電極142がリング状を呈しており、配線144が方状を呈しているが、
25 本発明はこのような形状に限定されるわけではない。

ノズル層143には複数のノズル103, 103, …が一体的に形成されており、複数のノズル103, 103, …が一列になって並んでいる。各ノズル103は、基板141に対して略直角に立設するように（垂下するように）形成されている。これらノズ

ル 103, 103, …はそれぞれ溶液供給チャネル 101 に対応するように配列されており、底面視した場合に各ノズル 103 が対応する貫通孔 141c に重なっている。各ノズル 103 にはその先端部からその中心線に沿って貫通するノズル内流路 145 が形成されており、ノズル内流路 145 の末端となる吐出口 103a が各ノズル 103 の先端部に形成されている。ノズル内流路 145 は、吐出電極 142 の貫通穴 142a を通じて対応する溶液供給チャネル 101 に連通しており、吐出電極 142 がノズル内流路 145 に面している。各溶液供給チャネル 101 に供給された溶液は、貫通孔 141c 及びノズル内流路 145 内にも供給され、各溶液供給チャネル 101 及び各ノズル内流路 145 内において吐出電極 142 に直接接する。なお、図面においては、複数のノズル 103, 103, …が一列になって並んでいるが、二列以上になって並んでいても良いし、マトリクス状に並んでいても良い。

これらノズル 103, 103, …を含めてノズル層 143 は電気絶縁性を有しており、ノズル内流路 145 の内面も電気絶縁性を有している。また、これらノズル 103, 103, …を含めてノズル層 143 が撥水性を有していても良いし（例えば、ノズル層 143 がフッ素を含有した樹脂で形成されている。）、ノズル 103, 103, …の表層に撥水性を有する撥水膜が形成されていても良い（例えば、ノズル 103, 103, …の表面に金属膜が形成され、更にその金属膜上にその金属と撥水性樹脂との共析メッキによる撥水層が形成されている。）。ここで撥水性とは、ノズル 103 で吐出する溶液に対してはじく性質である。また、溶液に応じた撥水処理方法を選択することによって、ノズル層 143 の撥水性をコントロールすることができる。撥水処理方法としては、カチオン系又はアニオン系の含フッ素樹脂の電着、フッ素系高分子、シリコーン系樹脂、ポリジメチルシロキサンの塗布、焼結法、フッ素系高分子の共析メッキ法、アモルファス合金薄膜の蒸着法、モノマーとしてのヘキサメチルジシロキサンをプラズマ CVD 法によりプラズマ重合させることにより形成されるポリジメチルシロキサン系を中心とする有機シリコン化合物やフッ素系含有シリコン化合物等の膜を付着させる方法がある。

それぞれのノズル 103 についてさらに詳説する。ノズル 103 は、その先端部における開口径とノズル内流路 22 とが均一であって、前述の通り、これらが超微小径で形成されている。ノズル 103 の形状は、先端部に向かうにつれて径が細くなるように先端部で尖銳に形成されており、限りなく円錐形に近い円錐台形に形成されている。具体

的な各部の寸法の一例を挙げると、ノズル内流路 145 の内部直径（つまり、吐出口 103 a の直径）は、30 [μm] 以下、さらに 20 [μm] 未満、さらに 10 [μm] 以下、さらに 8 [μm] 以下、さらに 4 [μm] 以下が好ましく、本実施形態ではノズル内流路 145 の内部直径が 1 [μm] に設定されている。そして、ノズル 103 の先端部における外部直径は 2 [μm]、ノズル 103 の根元の直径は 5 [μm]、ノズル 103 の高さは 100 [μm] に設定されている。
5

なお、ノズル 103 の各寸法は、上記一例に限定されるものではない。特にノズル内径については、後述する電界集中の効果により液滴の吐出を可能とする吐出電圧が 100 [V] 未満を実現する範囲であって、例えば、ノズル直径 70 [μm] 以下であり、
10 より望ましくは、直径 20 [μm] 以下であって、現行のノズル形成技術により溶液を通す貫通穴を形成することが実現可能な範囲である直径をその下限値とする。また、これらノズル 103, 103, … の形状は互いに同じであることが望ましいが、異なる形状であっても良い。

なお、ノズル内流路 145 の形状は、図 14 に示すような、内径一定の直線状に形成しなくとも良い。例えば、図 15 A に示すように、ノズル内流路 145 の溶液供給チャネル 101 側の端部における断面形状が丸みを帯びて形成されていても良い。また、図 15 B に示すように、ノズル内流路 145 の溶液供給チャネル 101 側の端部における内径が吐出側端部における内径と比較して大きく設定され、ノズル内流路 145 の内面がテーパ周面形状に形成されていても良い。さらに、図 15 C に示すように、ノズル内流路 145 の後述する溶液供給チャネル 101 側の端部のみがテーパ周面形状に形成されると共に当該テーパ周面よりも吐出端部側は内径一定の直線状に形成されていても良い。
20

次に、この液体吐出ヘッド 100 を駆動するための回路構成について説明する。この液体吐出ヘッド 100 を駆動するための回路は、上記吐出電極 142, 142, … に個別に吐出電圧を印加する吐出電圧印加手段 25 (図 13 に図示) と、上記ノズル 103, 103, … に對向する対向面 23 a と共にその対向面 23 a で液滴の着弾を受ける基材 200 を支持する対向電極 23 (図 14 に図示) と、から構成されている。
25

吐出電圧印加手段 25 は、吐出電極 142 に直流のバイアス電圧を印加するバイアス電源 30 と、バイアス電圧に重畳して吐出に要する電位とするパルス電圧を吐出電極 142 に印加する吐出電源 29 と、をそれぞれの吐出電極 142 に対応して備えている。

バイアス電源 3 0 及び吐出電源 2 9 は全ての吐出電極 1 4 2, 1 4 2, …に共通であつても良いが、この場合には吐出電源 2 9 はこれら吐出電極 1 4 2, 1 4 2, …個別にパルス電圧を印加する。

バイアス電源 3 0 によるバイアス電圧は、溶液の吐出が行われない範囲で當時電圧印加を行うことにより、吐出時に印加すべき電圧の幅を予め低減し、これによる吐出時の反応性の向上を図っている。

吐出電圧電源 2 9 は、溶液の吐出を行う時にのみパルス電圧をバイアス電圧に重畠させて吐出電極 1 4 2, 1 4 2, …個別に印加する。このときの重畠電圧 V は次式の条件を満たすようにパルス電圧の値が設定されている。

10

$$h \sqrt{\frac{\gamma\pi}{\varepsilon_0 d}} > V > \sqrt{\frac{\gamma kd}{2\varepsilon_0}} \quad (1)$$

ただし、 γ : 溶液の表面張力 [N/m]、 ε_0 : 真空の誘電率 [F/m]、 d : ノズル直徑 [m]、 h : ノズル-基材間距離 [m]、 k : ノズル形状に依存する比例定数 (1. 5 < 15 $k < 8.5$) とする。

一例を挙げると、バイアス電圧は D C 3 0 0 [V] で印加され、パルス電圧は 1 0 0 [V] で印される。従って、吐出の際の重畠電圧は 4 0 0 [V] となる。

対向電極 2 3 は、ノズル 1 0 3, 1 0 3, …に垂直な対向面 2 3 a を備えており、かかる対向面 2 3 a に沿うように基材 2 0 0 の支持を行う。ノズル 1 0 3, 1 0 3, …の 20 先端部から対向電極 2 3 の対向面 2 3 a までの距離は、一例としては 1 0 0 [μm] に設定される。

また、この対向電極 2 3 は接地されているため、當時、接地電位を維持している。従って、パルス電圧の印加時にはそれぞれのノズル 1 0 3 の先端部と対向面 2 3 a との間に生じる電界による静電力により吐出された液滴を対向電極 2 3 側に誘導する。

なお、液体吐出ヘッド 1 0 0 は、ノズル 1 0 3, 1 0 3, …の超微小化によるそれぞれのノズル 1 0 3, 1 0 3, …先端部での電界集中により電界強度を高めることで液滴の吐出を行うことから、対向電極 2 3 による誘導がなくとも液滴の吐出を行うことは可 25

能ではあるが、ノズル 103、103、…と対向電極 23との間での静電力による誘導が行われた方が望ましい。また、帯電した液滴の電荷を対向電極 23の接地により逃がすことも可能である。

この液体吐出ヘッド 100に供給されて液体吐出ヘッド 100から吐出される溶液に
5 ついて説明する。

溶液の例としては、無機液体としては、水、 COCl_2 、 HBr 、 HNO_3 、 H_3PO_4 、 H_2SO_4 、 SOCl_2 、 SO_2Cl_2 、 FSO_3H などが挙げられる。有機液体としては、メタノール、n-ブロパノール、イソブロパノール、n-ブタノール、2-メチル-1-ブロパノール、tert-ブタノール、4-メチル-2-ペンタノール、ベンジルアルコール、 α -テルピネオール、エチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどのアルコール類；フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、などのフェノール類；ジオキサン、フルフラール、エチレングリコールジメチルエーテル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルピトール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、エピクロロヒドリンなどのエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、2-メチル-4-ペンタノン、アセトフェノンなどのケトン類；ギ酸、酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸などの脂肪酸類；ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸-3-メトキシブチル、酢酸-n-ペンチル、プロピオン酸エチル、乳酸エチル、安息香酸メチル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、セロソルブアセテート、ブチルカルビトールアセテート、アセト酢酸エチル、シアノ酢酸メチル、シアノ酢酸エチルなどのエステル類；ニトロメタン、ニトロベンゼン、アセトニトリル、プロピオニトリル、スクシノニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル、エチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミン、アニリン、N-メチルアニリン、N、N-ジメチルアニリン、o-トルイジン、p-トルイジン、ビペリジン、ビリジン、 α -ビコリン、2,6-二ルチジン、キノリン、プロピレンジアミン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルプロピオニアミド、N、N、N'、N'-テトラメチル尿素、N-メチルピロリドンなどの含窒素化合物類；ジメチルスルホキシド、

スルホランなどの含硫黄化合物類；ベンゼン、p-シメン、ナフタレン、シクロヘキシルベンゼン、シクロヘキセンなどの炭化水素類；1, 1-ジクロロエタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1, 1, 2-テトラクロロエタン、1, 1, 2-テトラクロロエタン、ベンタクロロエタン、1, 2-ジクロロエチレン(cis-)、テトラクロロエチレン、2-クロロブタン、1-クロロ-2-メチルブロパン、2-クロロ-2-メチルブロパン、ブロモメタン、トリブロモメタン、1-ブロモブロパンなどのハロゲン化炭化水素類、などが挙げられる。また、上記各液体を二種以上混合して溶液として用いても良い。

さらに、高電気伝導率の物質（銀粉等）が多く含まれるような導電性ペーストを溶液として使用し、吐出を行う場合には、上述した液体に溶解又は分散させる目的物質としては、ノズルで目詰まりを発生するような粗大粒子を除けば、特に制限されない。PDP、CRT、FEDなどの蛍光体としては、従来より知られているものを特に制限なく用いることができる。例えば、赤色蛍光体として、(Y, Gd)BO₃: Eu、YO₃: Euなど、緑色蛍光体として、Zn₂SiO₄: Mn、BaAl₁₂O₁₉: Mn、(Ba, Sr, Mg)O·α-Al₂O₃: Mnなど、青色蛍光体として、BaMgAl₁₀O₂₃: Eu、BaMgAl₁₀O₁₇: Euなどが挙げられる。上記の目的物質を記録媒体上に強固に接着させるために、各種バインダーを添加するのが好ましい。用いられるバインダーとしては、例えば、エチルセルロース、メチルセルロース、ニトロセルロース、酢酸セルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロースおよびその誘導体；アルキッド樹脂；ポリメタクリタクリル酸、ポリメチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート・メタクリル酸共重合体、ラウリルメタクリレート・2-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体などの（メタ）アクリル樹脂およびその金属塩；ポリN-イソプロピルアクリルアミド、ポリN, N-ジメチルアクリルアミドなどのポリ（メタ）アクリルアミド樹脂；ポリスチレン、アクリロニトリル・スチレン共重合体、スチレン・マレイン酸共重合体、スチレン・イソブレン共重合体などのスチレン系樹脂；スチレン・n-ブチルメタクリレート共重合体などのスチレン・アクリル樹脂；飽和、不飽和の各種ポリエステル樹脂；ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のハロゲン化ポリマー；ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体等のビニル系樹脂；ポリカーボネート樹脂；エポキシ系樹脂；ポリウレタン系樹脂；ポリ

ビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール等のポリアセタール樹脂；エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・エチルアクリレート共重合樹脂などのポリエチレン系樹脂；ベンゾグアナミン等のアミド樹脂；尿素樹脂；メラミン樹脂；
5 ポリビニルアルコール樹脂及びそのアニオンカチオン変性；ポリビニルピロリドンおよびその共重合体；ポリエチレンオキサイド、カルボキシル化ポリエチレンオキサイド等のアルキレンオキシド単独重合体、共重合体及び架橋体；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール；ポリエーテルポリオール；SBR、NBRラテックス；デキストリン；アルギン酸ナトリウム；ゼラチン及びその誘導体、カゼイン、トロロアオイ、トラガントガム、ブルラン、アラビアゴム、ローカ
10 10 ストビーンガム、グアガム、ペクチン、カラギニン、にかわ、アルブミン、各種澱粉類、コーンスター、こんにゃく、ふのり、寒天、大豆蛋白等の天然或いは半合成樹脂；テルペン樹脂；ケトン樹脂；ロジン及びロジンエステル；ポリビニルメチルエーテル、ポリエチレンイミン、ポリスチレンスルフォン酸、ポリビニルスルフォン酸などを用いることができる。これらの樹脂は、ホモポリマーとしてだけでなく、相溶する範囲でブレン
15 15 ンドして用いても良い。

本実施形態の液体吐出装置をパターンニング方法として使用する場合には、代表的なものとしてはディスプレイ用途に使用することができる。具体的には、プラズマディスプレイの蛍光体の形成、プラズマディスプレイのリブの形成、プラズマディスプレイの電極の形成、C R Tの蛍光体の形成、F E D (フィールドエミッション型ディスプレイ)
20 20 の蛍光体の形成、F E Dのリブの形成、液晶ディスプレイ用カラーフィルター (R G B着色層、ブラックマトリクス層)、液晶ディスプレイ用スペーサー (ブラックマトリクスに対応したパターン、ドットパターン等) などが挙げができる。ここでいうリブとは一般的に障壁を意味し、プラズマディスプレイを例に取ると各色のプラズマ領域を分離するために用いられる。その他の用途としては、マイクロレンズ、半導体用途として磁性体、強誘電体、導電性ペースト (配線、アンテナ) などのパターンニング塗布、グラフィック用途としては、通常印刷、特殊媒体 (フィルム、布、鋼板など)への印刷、曲面印刷、各種印刷版の刷版、加工用途としては粘着材、封止材などの本実施形態を用いた塗布、バイオ、医療用途としては医薬品 (微量の成分を複数混合するような)、遺伝子診断用試料等の塗布等に応用することができる。

次に、液体吐出ヘッド 100 の製造方法について説明する。

液体吐出ヘッド 100 を製造するには、液室構造 102 とノズルプレート 104 を別々に製造してから、液室構造 102 の底面にノズルプレート 104 を接着固定すれば良い。

5 液室構造 102 を製造するには、まず、液室側壁 105、第 1 の液室隔壁 106 及び第 2 の液室隔壁 107 を構成することになるチタン酸ジルコン酸塩系 (PZT) の圧電材料を準備し、ドクターブレード法、スクリーン印刷法等の手法を用いて、所定の厚さのシート状に形成する。

それから、一対のシートを接着剤層 108 となる接着剤を用いて積層することで圧電 10 積層体を形成し、その後、周知の方法により分極処理を行い、これによって上側のシートと下側のシートとが厚さ方向でかつ互いに相反する方向に分極されるようとする。

そして、一対のシートが積層してなる圧電積層体に工具 (例えばダイヤモンドブレード) によって上記圧電積層体を研削加工し、それによって上記圧電積層体に、溶液供給チャネル 101 を構成することとなる複数の溝部が互いに平行に形成される。

15 その後、溝部を構成する液室隔壁 106、107 に電極をめっき等の周知の方法により形成する。なお、溝部の底面には電極は形成しない。そして、接着剤層 109 となる接着剤を第 2 の液室隔壁 107 の上部に塗布し、カバーブレート 110 を貼り合わせると、複数の溶液供給チャネル 101 が互いに平行に形成されてなる液室構造 102 が製造される。そして、液室側壁 105 に駆動基板 122 を取り付け、それぞれの電極 11 20 に導線 124 の一端部を接合するとともに、導線 124 の他端部を導電パターン 123 に接合する。

一方、ノズルプレート 104 を製造するには、図 16 に示すように、まず平板状の基板 141 を準備し (この時点ではまだ基板 141 には複数の貫通孔 141c、141c、…が形成されていない。)、PVD 法、CVD 法及びめっき法といった成膜方法によって 25 基板 141 の表面 141a 一面に導電性膜 142b を成膜し、フォトリソグラフィー法によってこの導電性膜 142b にレジスト 150、150、…を形成する。ここで、平面視した場合のレジスト 150 の形状は、底面視して吐出電極 142 と配線 144 を合わせた形状である。なお、基板 141 は、ガラス基板であっても良いし、シリコンウェーハであっても良いし、樹脂基板であっても良いが、絶縁性を有している。

次いで、レジスト 150, 150, …をマスクとして導電性膜 142b をエッチングすると、導電性膜 142b が形状加工されて、複数の吐出電極 142, 142, …及び複数の配線 144, 144, …が形成され、その後レジスト 150, 150, …を除去する（図 17A、図 17B を参照。）。このように成膜工程、マスク工程及び形状加工工程を経て複数の吐出電極 142, 142, …をまとめて形成しているため、ノズルプレート 104 の生産効率が良い。

次いで、これら吐出電極 142, 142, …及びこれら配線 144, 144, …の全てを被覆するようにして、基板 141 の表面 141a 一面にレジスト層（感光性樹脂層）143b を成膜する（図 18 を参照。）。このレジスト層 143b は、ポジ型であっても 10 良いし、ネガ型であっても良い。レジスト層 143b は感光性樹脂からなるが、その組成としては PMMA、SU8 等であるのが好ましい。

次いで、電子ビーム、フェムト秒レーザ等でレジスト層 143b を形成しようとする複数のノズル 103, 103, …の形状に合わせて感光させる。つまり、レジスト層 143b がポジ型の場合には、レジスト層 143b において吐出電極 142, 142, … 15 の貫通穴 142a に重なった部分を深層まで感光させるとともに、複数のノズル 103, 103, …の間の部分を中層まで感光させる。一方、レジスト層 143b がネガ型の場合には、レジスト層 143b において複数のノズル 103, 103, …となる部分を感光させる。ここで、電子ビーム、フェムト秒レーザでレジスト層 143b を感光させるのではなく、可視光線、紫外線、エキシマレーザ、i 線、g 線等で感光させても良い。 20 つまり、感光に用いる電磁波（広義の光）は、レジスト層 143b を感光させるものであれば良い。

次いで、レジスト層 143b に現像液を塗布することで、レジスト層 143b が露光に応じた形状で除去され、基板 141 に対して立設した複数のノズル 103, 103, …が形成される（図 19 を参照。）。なお、図 19においては、ノズル形状は、円錐形状 25 又は円錐台形状をとったが、突出していないフラットな形状でも構わない。

ここで、レジスト層 143b がポジ型の感光性樹脂である場合には、露光されたレジスト層 143b の表面側には照射エネルギーが大きく逆に基板 141 側に向かうにつれて照射エネルギーが小さくなるから、基板 141 側に向かうにつれて現像液に対する溶解性が小さくなる。従って、レジスト層 143b がポジ型の場合のほうが、基板 141

側に向かうにつれて径が大きくなる略円錐状又は略円錐台状のノズル 103, 103, …を容易に形成することができる。また、レジスト層 143b を成膜し、その後レジスト層 143b を露光・現像するだけで複数のノズル 103, 103, …をまとめて形成しているため、液体吐出ヘッドの生産効率が良い。

5 次いで、フォトリソグラフィー法によって基板 141 の裏面 141b にレジスト膜 151 を形成する（図 20 を参照）。ここで、平面視した場合のレジスト膜 151 の形状は、貫通孔 141c, 141c, …となる部分において開口した形状となっている。そして、レジスト膜 151 をマスクとして、基板 141 をエッチングすると、複数の貫通孔 141c, 141c, …が基板 141 に形成され、その後レジスト膜 151 を除去する（図 21 を参照）。これにより、ノズルプレート 104 が製造される。

そして、基板 141 に形成された貫通孔 141c, 141c, …を液室構造 102 のそれぞれの溶液供給チャネル 101 に対向させて、液室構造 102 の底面に基板 141 の裏面 141b を接着剤等で接合する（図 21 を参照）。また、配線 144, 144, …それぞれにバイアス電源 30 と吐出電圧電源 29 を電気的に接続する。これにより、液体吐出ヘッド 100 が製造される。

なお、必要に応じてノズル 103, 103, …の表層を撥水処理しても良い。例えば、撥水性を有する感光性樹脂（例えば、フッ素含有感光性樹脂）でレジスト層 143b を形成することでノズル 103, 103, …の表層が撥水性を有するようにも良いし、ノズル 103, 103, …を形成した後にそれぞれの吐出口 103a をレジストでマスクした状態でノズル 103 の表面に金属膜（例えば、Ni, Au, Pt 等）を形成し、その金属膜とフッ素含有樹脂との共折メッキにより形成される撥水膜を形成することでノズル 103, 103, …の表層が撥水性を有するようにも良い（吐出口 103a をマスクしたレジストは最後に除去する）。撥水性を有する感光性樹脂とは、平均粒径約 0.2 μm の PTFE、FEP ディスパージョン或いはバーフルオロ溶媒にフッ素樹脂を溶解した旭硝子株式会社製のサイドアップを紫外線感光性樹脂に数%から数十%分散混合したものをいい、ディスパージョンにおいては、融点の低い FEP の方が好ましい。また、そのディスパージョンにおいては、デュポン株式会社製の MDF-FEP-120-J (5.4 wt%, 水分散)、旭硝子株式会社製のフルオン XAD 911 (6.0 wt%, 水分散) 等がある。また、F2 リソグラフィー用レジスト用ポリマーもフッ素含有感光

性樹脂で、ポリマー主鎖にフッ素を導入したものの側鎖にフッ素を導入したものがある。

以上の製造方法のように、レジスト層 143b を露光・現像するだけで、ノズル 103, 103, …を形成するので、ノズル 103 の形状への柔軟性、製造コスト、長尺ラインヘッドへの対応において有利である。例えば日本国特許出願公開第 2001-658827 号公報にあるようなヘッドを製造するにはシリコン基板ベースにしてそのシリコン基板に微小孔を形成するので、ノズルの形状を柔軟に変更することは本実施形態の製造方法の方が便利であり、長尺ラインヘッドを製造することも本実施形態の製造方法の方が有利であり、ヘッド 100 の製造コストも本実施形態の方が有利であると考えられる。

10 次に、液体吐出ヘッド 100 の駆動方法及び液体吐出ヘッド 100 の液滴吐出動作について説明を行う。図 22A は、吐出を行わない場合における時間（横軸）と溶液に印加される電圧（縦軸）との関係を示すグラフであり、図 22B は、吐出を行わない場合のノズル 103 の状態を示した縦断面図であり、図 22C は、吐出を行う場合における時間（横軸）と溶液に印加される電圧（縦軸）との関係を示すグラフであり、図 22D 15 は、吐出を行わない場合のノズル 103 の状態を示した縦断面図である。

供給ポンプによって液体導入口 119 及びマニホールド 120 を介してそれぞれのノズル 103 のノズル内流路 145 には帶電可能な溶液が供給された状態にあり、かかる状態でそれぞれのバイアス電源 30 によりそれぞれの吐出電極 142 を介してバイアス電圧が溶液に印加されている（図 22A を参照。）。かかる状態で、溶液は帶電すると共に、それぞれのノズル 103 の先端部において溶液による凹状に陥んだメニスカスが形成される（図 22B を参照。）。

そして、ノズル 103, 103, …のうち液滴を吐出するノズル 103 については、吐出電圧電源 29 によりパルス電圧が吐出電極 142 を介して溶液に印加されるとともに、このパルス電圧に同期して制御電極 121 にもパルス電圧が印加される（図 22C 25 を参照。）。制御電極 121 にパルス電圧が印加されると、液室隔壁 106, 107 が膨張して溶液供給チャネル 101 の容積が減少することになり、これにより溶液供給チャネル 101 内の溶液の圧力が増加する。従って、ノズル 103 の先端部において外部に突出した凸状のメニスカスが形成される。更に、制御電極 121 にパルス電圧が印加されるのとほぼ同時に吐出電極 142 にもパルス電圧が印加されるから、外部に突出した凸

状メニスカスの頂点により電界が集中し、ついには溶液の表面張力に抗して微小液滴が対向電極側に吐出される（図2 Dを参照）。

そして、吐出電極142に印加されるパルス電圧が終了すると共に、制御電極121に印加されるパルス電圧が終了すると、溶液供給チャネル101の容積が増大すること

5 でノズル103の先端部において溶液が凹状に壅んだメニスカスが形成されるとともに、液体導入口119及びマニホールド120を介して液体を吐出したノズル103のノズル内流路145に溶液が供給される。

なお、上記説明では制御電極121にパルス電圧が印加されることで液室隔壁106、107が膨張して溶液供給チャネル101の容積が増大したが、逆に制御電極121にパルス電圧が印加されることで液室隔壁106、107が収縮して溶液供給チャネル101の容積が減少するように動作しても良い。但しこの場合には、吐出の際ににおいて吐出電極142にパルス電圧が印加されている時には制御電極121にパルス電圧が印加されておらず、吐出しない際ににおいて吐出電極142にバイアス電圧が印加されている時には制御電極121にパルス電圧が印加される。また、別のヘッド駆動方法として、ノズル103のメニスカス位置により吐出電圧が異なることを利用し、メニスカスがノズル103先端よりも下がった位置では吐出しない電圧 V_0 を吐出電極142に印加し、制御電極121にパルス電圧を印加することで溶液供給チャネル101の容積を変化させることで電圧 V_0 で吐出可能なノズル103先端より吐出したメニスカス位置に制御することで吐出を制御することが可能である。

20 また、圧電素子である液室隔壁106、107によって溶液供給チャネル101内の溶液に圧力を吐出の時に付与することで凸状のメニスカスを形成したが、ヒータ等によって溶液供給チャネル101内の溶液を吐出の時に膜沸騰させて溶液に圧力を付与することで凸状のメニスカスを形成しても良い。凸状メニスカス形成手段は、ノズル内流路145の溶液の圧力を変化させおこなうものであるので溶液供給チャネル101の容積25 を変化させる方法であれば良く、静電気力により溶液供給チャネル101の隔壁を撓ませ容積を変化させる静電吸引方式でも可能である。なお、凸状メニスカスを形成せずに吐出しても良いが、凸状メニスカスを形成し吐出した方が、吐出電圧の定電圧化及び液滴吐出制御での安全性及び制御コスト面において有利である。

以上の液体吐出ヘッド100の使用方法としては、例えば基材200に平行な面内に

において上記液体吐出ヘッド100（主に、液室構造102とノズルプレート104）を基材200に対して相対的に移動させつつ、それぞれのノズル103の先端部から選択的に液滴を吐出することによって、基材200の表面に着弾した液滴がドットとなるパターンが基材200の表面に形成される。また、複数のノズル103, 103, …が一列になって配列されているから、ノズル103, 103, …の列に対して直角となる方5向に基材200を移動させつつ、それぞれのノズル103の先端部から選択的に液滴を吐出することによって、基材200の表面に着弾した液滴がドットとなるパターンを基材200の表面に形成することができる。液体吐出ヘッド100には複数のノズル10
10, 3, 103, …が設けられているため、パターンを速く形成することができる。また、液体吐出ヘッド100は、回路の配線パターンの形成、金属超微粒子の配線パターンの形成、カーボンナノチューブおよびその前駆体ならびに触媒配列の形成、強誘電性セラミックスおよびその前駆体のパターンニングの形成、高分子およびその前駆体の高配向化、ゾーンリファイニング、マイクロビーズマニピュレーション、アクティブタッピング、立体構造の形成の何れかに用いることができる。

15 以上のように、上記液体吐出ヘッド100は、従来にない微小径のノズル103により液滴の吐出を行うので、ノズル内流路145内で帶電した状態の溶液により電界が集中され、電界強度が高められる。このため、従来のように電界の集中化が行われない構造のノズル（例えば内径100 [μm]）では吐出に要する電圧が高くなり過ぎて事実上吐出不可能とされていた微小径でのノズルによる溶液の吐出を従来よりも低電圧で行う
20 ことを可能としている。

そして、微小径であるために、ノズルコンダクタンスの低さによりその単位時間あたりの吐出流量を低減する制御を容易に行うことができると共に、パルス幅を狭めることなく十分に小さな液滴径（上記各条件によれば0.8 [μm]）による溶液の吐出を実現している。

25 さらに、吐出される液滴は帶電されているので、微小の液滴であっても蒸気圧が低減され、蒸発を抑制することから液滴の質量の損失を低減し、飛翔の安定化を図り、液滴の着弾精度の低下を防止する。

さらに、ノズル103, 103, …の表層が撥水性を有しているため、溶液を吐出すべきでない際にノズル103, 103, …内の溶液が垂れて流れたりしない。また、

ノズル 103, 103, …の表層が撥水性を有しているため、吐出口 103a 周辺に溶液が付着することで液滴の吐出に悪影響を及ぼすこともない。また、ノズル 103, 103, …の表層が撥水性を有することで、吐出の際に形成されるメニスカスが綺麗な凸状で形成され、液滴が安定して吐出される。

5 さらに、それぞれのノズル 103 内の溶液にパルス電圧を印加するのとほぼ同時にノズル 103 内の溶液に圧力を加えているから、吐出電極 142 に印加されるパルス電圧が低電圧であっても、液滴が吐出される。つまり、吐出に要する電圧が高くなり過ぎて事実上吐出不可能とされていた微小径でのノズルによる溶液の吐出を従来よりも低電圧で行うことが可能となっている。

10 なお、ノズル 103 にエレクトロウェッティング効果を得るために、ノズル 103 の外周に電極（例えば上述した撥水膜下に形成された金属膜である。）を設けるか、また或いは、ノズル内流路 145 の内面に電極を設け、その上から絶縁膜で被覆しても良い。そして、この電極に電圧を印加することで、吐出電極 142 により電圧が印加されている溶液に対して、エレクトロウェッティング効果によりノズル内流路 145 の内面のぬれ性を高めることができ、ノズル内流路 145 への溶液の供給を円滑に行うことができ、良好に吐出を行うと共に、吐出の応答性の向上を図ることが可能となる。

15 また、吐出電圧印加手段 25 ではそれぞれの吐出電極 142 にバイアス電圧を常時印加すると共にパルス電圧をトリガーとして液滴の吐出を行っているが、それぞれの吐出電極 142 につき吐出に要する振幅で常時交流又は連続する矩形波を印加すると共にその周波数の高低を切り替えることで吐出を行う構成としても良い。液滴の吐出を行うためには溶液の帶電が必須であり、溶液の帶電する速度を上回る周波数で吐出電圧を印加していても吐出が行われず、溶液の帶電が十分に図れる周波数に替えると吐出が行われる。従って、吐出を行わないときには吐出可能な周波数より大きな周波数で吐出電圧を印加し、吐出を行う場合にのみ吐出可能な周波数帯域まで周波数を低減させる制御を行うことで、溶液の吐出を制御することが可能となる。かかる場合、溶液に印加される電位自体に変化はないので、より時間応答性を向上させると共に、これにより液滴の着弾精度を向上させることが可能となる。

〔第2の実施の形態〕

本発明を適用した第2の実施の形態について、図23～図28を参照して説明する。

(液体吐出装置の全体構成)

図23は、本発明の液体吐出装置を適用した第2の実施の形態における液体吐出装置1020の全体構成を示した図である。図23において、液体吐出装置1020の一部をノズル1021に沿って破断して示す。まず、図23を用いて液体吐出装置1020の全体構成について説明する。

この液体吐出装置1020は、帶電可能な溶液の液滴をその先端部から吐出する超微細径のノズル1021と、ノズル1021の先端部に対向する対向面を有すると共にその対向面で液滴の着弾を受ける基材1099を支持する対向電極1023と、ノズル1021内の流路1022に溶液を供給する溶液供給手段1031と、ノズル1021内の溶液に吐出電圧を印加する吐出電圧印加手段1025と、吐出電圧印加手段1025による吐出電圧の印加を制御する動作制御手段1050と、を備えている。上記ノズル1021と溶液供給手段1031の一部の構成と吐出電圧印加手段1025の一部の構成はノズルプレート1026により一体的に形成されている。

15 図23では、説明の便宜上、ノズル1021の先端部が上方を向き、ノズル1021の上方に對向電極1023が配設されている状態で図示されているが、実際上は、ノズル1021が水平方向か或いはそれよりも下方、より望ましくは垂直下方に向けた状態で使用される。

(溶液)

上記液体吐出装置1020によって吐出される溶液の例としては、無機液体としては、
20 水、 COC_2 、 HBr 、 HNO_3 、 H_3PO_4 、 H_2SO_4 、 SOCl_2 、 SO_2Cl_2 、 FSO_3 、
水などが挙げられる。有機液体としては、メタノール、n-ブロパノール、イソブロパ
ノール、n-ブタノール、2-メチル-1-ブロパノール、tert-ブタノール、4-
メチル-2-ペンタノール、ベンジルアルコール、 α -テルピネオール、エチレング
リコール、グリセリン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどのアルコ
25 ール類；フェノール、 α -クレゾール、 m -クレゾール、 p -クレゾール、などのフェ
ノール類；ジオキサン、フルフラール、エチレングリコールジメチルエーテル、メチル
セロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルピトール、ブチルカル
ピトール、ブチルカルピトールアセテート、エピクロロヒドリンなどのエーテル類；ア
セトン、メチルエチルケトン、2-メチル-4-ペンタノン、アセトフェノンなどのケ

トン類；ギ酸、酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸などの脂肪酸類；ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸-3-メトキシブチル、酢酸-n-ベンチル、プロピオン酸エチル、乳酸エチル、安息香酸メチル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、セロソルブアセテート、ブチルカルピートールアセテート、アセト酢酸エチル、シアノ酢酸メチル、シアノ酢酸エチルなどのエステル類；ニトロメタン、ニトロベンゼン、アセトニトリル、プロピオニトリル、スクシノニトリル、バレノニトリル、ベンゾニトリル、エチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミン、アニリン、N-メチルアニリン、N、N-ジメチルアニリン、o-トルイジン、p-トルイジン、ビペリジン、ビリジン、 α -ビコリン、2, 6-ールチジン、キノリン、プロピレンジアミン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド、N、N、N'、N'-テトラメチル尿素、N-メチルピロリドンなどの含窒素化合物類；ジメチルスルホキシド、スルホランなどの含硫黄化合物類；ベンゼン、p-シメン、ナフタレン、シクロヘキシルベンゼン、シクロヘキセンなどの炭化水素類；1, 1-ジクロロエタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1, 1, 2-テトラクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、ベンタクロロエタン、1, 2-ジクロロエチレン(cis-)、テトラクロロエチレン、2-クロロブタン、1-クロロ-2-メチルプロパン、2-クロロ-2-メチルブタン、プロモタン、トリプロモタン、1-ブロモプロパンなどのハロゲン化炭化水素類、などが挙げられる。また、上記各液体を二種以上混合して溶液として用いてよい。

さらに、高電気伝導率の物質（銀粉等）が多く含まれるような導電性ペーストを溶液として使用し、吐出を行う場合には、上述した液体に溶解又は分散させる目的物質としては、ノズルで目詰まりを発生するような粗大粒子を除けば、特に制限されない。P D P、CRT、FEDなどの蛍光体としては、従来より知られているものを特に制限なく用いることができる。例えば、赤色蛍光体として、(Y, Gd)BO₃ : Eu、YO₃ : Euなど、緑色蛍光体として、Zn₂SiO₄ : Mn、BaAl₁₂O₁₉ : Mn、(Ba, Sr, Mg)O₂ - Al₂O₃ : Mnなど、青色蛍光体として、BaMgAl₁₄O₂₃ : Eu、Ba

液体吐出装置 1020 をバターンニング方法として使用する場合には、代表的なものとしてはディスプレイ用途に使用することができる。具体的には、プラズマディスプレイの蛍光体の形成、プラズマディスプレイのリップの形成、プラズマディスプレイの電極の形成、CRTの蛍光体の形成、FED (フィールドエミッഷン型ディスプレイ) の 5 蛍光体の形成、FED のリップの形成、液晶ディスプレイ用カラーフィルター (RGB 着色層、ブラックマトリクス層)、液晶ディスプレイ用スペーサー (ブラックマトリクスに対応したパターン、ドットパターン等) などが挙げることができる。ここでいうリップとは一般的に障壁を意味し、プラズマディスプレイを例に取ると各色のプラズマ領域を分離するために用いられる。その他の用途としては、マイクロレンズ、半導体用途として 10 磁性体、強誘電体、導電性ペースト (配線、アンテナ) などのバターンニング塗布、グラフィック用途としては、通常印刷、特殊媒体 (フィルム、布、鋼板など) への印刷、曲面印刷、各種印刷版の刷版、加工用途としては粘着材、封止材などの本発明を用いた塗布、バイオ、医療用途としては医薬品 (微量の成分を複数混合するような)、遺伝子診断用試料等の塗布等に応用することができる。

15 (ノズル)

上記ノズル 1021 は、後述するノズルプレート 1026 の上面層 1026c と共に 20 一体的に形成されており、当該ノズルプレート 1026 の平板面上から垂直に立設されている。また、液滴の吐出時においては、ノズル 1021 は、基材 1099 の受け面 (液滴が着弾する面) に対して垂直に向けて使用される。さらに、ノズル 1021 にはその先端部からノズルの中心に沿って貫通するノズル内流路 1022 が形成されている。ノズル内流路 1022 はノズル 1021 の先端において開口しており、これによりノズル 1021 の先端には、ノズル内流路 1022 の末端となる吐出口が形成されている。ノズル 1021 に形成された吐出口の直径 (つまり、ノズル 1021 の内部直径) は、30 μm 以下、更に好ましくは 20 μm 未満、更に好ましくは 10 μm 以下、更に好ましくは 8 μm 以下、 25 下、更に好ましくは 4 μm 以下である。

ノズル 1021 についてさらに詳説する。ノズル 1021 は、その先端部における開口径とノズル内流路 1022 とが均一であって、前述の通り、これらが超微細径で形成されている。具体的な各部の寸法の一例を挙げると、ノズル内流路 1022 の内径は 1 [μm]、ノズル 1021 の先端部における外径は 2 [μm]、ノズル 1021 の根元の直径は 5 [μm]、

ノズル1021の高さは100[μm]に設定されており、その形状は限りなく円錐形に近い円錐台形に形成されている。なお、ノズル1021の高さは、0[μm]でも構わない。

なお、ノズル内流路1022の形状は、図23に示すような、内径一定の直線状に形成しなくともよい。例えば、図15Aに示すように、ノズル内流路1022の後述する溶液室1024側の端部における断面形状が丸みを帯びて形成されていてもよい。また、図15Bに示すように、ノズル内流路1022の後述する溶液室1024側の端部における内径が吐出側端部における内径と比して大きく設定され、ノズル内流路1022の内面がテープ周面形状に形成されていてもよい。さらに、図15Cに示すように、ノズル内流路1022の後述する溶液室1024側の端部のみがテープ周面形状に形成されると共に当該テープ周面よりも吐出端部側は内径一定の直線状に形成されていてもよい。

(溶液供給手段)

溶液供給手段1031は、ノズルプレート1026の内部であってノズル1021の根元となる位置に設けられると共にノズル内流路1022に連通する溶液室1024と、外部の溶液タンクから溶液室1024に溶液を導く供給路1027と、溶液室1024への溶液の供給圧力を付与する供給ポンプとを備えている。上記供給ポンプは、ノズル1021の先端部まで溶液を供給し、当該先端部からこぼれ出さない範囲の供給圧力を維持して溶液の供給を行う(図24A、図24Bを参照。)。また、この供給ポンプは、溶液タンクとノズル1021の配置位置による差圧を利用したものでも構わない。また、溶液供給手段1031は、第3の実施の形態で説明するように、溶液室1024の体積を変化させ、溶液の供給圧力を制御する機構(図29を参照。)を備えることとしてもよい。この溶液の供給圧力を制御する機構には、圧電素子のように電圧を変化させ、溶液室壁を変形させるものや、ヒーターを使用し、気泡で溶液室の体積を変化させるものや、静電気力で溶液室壁を変形させるものがある。

(吐出電圧印加手段)

吐出電圧印加手段1025は、ノズルプレート1026の内部であって溶液室1024とノズル内流路1022との境界位置に設けられた吐出電圧印加用の吐出電極1028と、この吐出電極1028に常時、直流のバイアス電圧を印加するバイアス電源1030と、吐出電極1028にバイアス電圧に重量して吐出に要する電位とするパルス電圧を印加する吐出電圧電源1029と、を備えている。

上記吐出電極 1028 は、溶液室 1024 内部において溶液に直接接触し、溶液を帶電させると共に吐出電圧を印加する。

バイアス電源 1030 によるバイアス電圧は、溶液の吐出が行われない範囲で當時電圧印加を行うことにより、吐出時に印加すべき電圧の幅を予め低減し、これによる吐出 5 時の反応性の向上を図っている。

吐出電圧電源 1029 は、動作制御手段 1050 に制御され、溶液の吐出を行う際にのみパルス電圧をバイアス電圧に重疊させて印加する。このときの重疊電圧 V は次式 (1) の条件を満たすようにパルス電圧の値が設定されている。

$$h \sqrt{\frac{\gamma\pi}{\epsilon_0 d}} > V > \sqrt{\frac{\gamma kd}{2\epsilon_0}} \quad (1)$$

10 但し、 γ : 溶液の表面張力 [N/m]、 ϵ_0 : 真空の誘電率 [F/m]、 d : ノズル直径 [m]、
 h : ノズル-基材間距離 [m]、 k : ノズル形状に依存する比例定数 (1.5 < k < 8.5) とする。
 重疊電圧 V が吐出開始電圧 V_c 以上の場合には、ノズルから溶液が吐出される。
 一例を挙げると、バイアス電圧は DC300[V] で印加され、パルス電圧は 100[V] で印加さ
 れる。従って、吐出の際の重疊電圧は 400[V] となる。

(ノズルプレート)

ノズルプレート 1026 は、図 23において最も下層に位置するベース層 1026a と、その上に位置する溶液の供給路を形成する流路層 1026b と、この流路層 1026b のさらに上に形成される上面層 1026c とを備え、流路層 1026b と上面層 1026c との間には前述した吐出電極 1028 が介挿されている。

上記ベース層 1026a は、シリコン基板或いは絶縁性の高い樹脂又はセラミックにより形成され、その上に溶解可能な樹脂層を形成すると共に供給路 1027 及び溶液室 1024 を形成するための所定のパターンに従う部分のみを残して除去し、除去された部分に絶縁樹脂層を形成する。この絶縁樹脂層が流路層 1026b となる。そして、この絶縁樹脂層の上面に導電素材 (例えば NiP) の無電解めっきにより吐出電極 1028 25 を形成し、さらにその上から絶縁性のレジスト樹脂層を形成する。このレジスト樹脂層が上面層 1026c となるので、この樹脂層はノズル 1021 の高さを考慮した厚みで

形成される。そして、この絶縁性のレジスト樹脂層を電子ビーム法やフェムト秒レーザにより露光し、ノズル形状を形成する。ノズル内流路1022もレーザ加工により形成される。そして、供給路1027及び溶液室1024のパターンに従う溶解可能な樹脂5層を除去し、これら供給路1027及び溶液室1024が開通してノズルプレートが完成する。

なお、上面層1026c及びノズル1021の素材は、具体的には、エポキシ、PMM A、フェノール、ソーダガラス、石英ガラス等の絶縁材の他、Siのような半導体、Ni、SUS等のような導体であってもよい。

レジスト樹脂層により形成されたノズル基材を無電解Ni-P処理後、フッ化ピッチ10を共析させることにより、ノズル基材よりも撥水性の高い膜を形成する。図25はノズル1021の縦断面図である。図25に示すように、ノズル1021の吐出口の周縁部表面に撥水膜1101を成膜し、ノズル1021の内面に撥水膜1102を成膜する。

また、ノズル基材に無電解めっきNi-P処理後、上村工業(株)製、メタフロンN FめっきによりPTFE粒子をめっき膜中に共析させることにより撥水膜を形成したり、15ノズル基材に旭硝子(株)製、商品名サイトップ(登録商標)等を塗布して撥水膜を形成したりしてもよい。また、カチオン系又はアニオン系の含フッ素樹脂の電着、フッ素系高分子、シリコン系樹脂、ポリジメチルシロキサンの塗布、焼結法、フッ素系高分子の共析メッキ法、アモルファス合金薄膜の蒸着法、モノマーとしてのヘキサメチルジシロキサンをプラズマCVD法によりプラズマ重合させることにより形成されるポリジメ20チルシロキサン系を中心とする有機シリコン化合物やフッ素含有シリコン化合物等の膜を付着させる方法がある。ノズルの撥水性のコントロールは、溶液に応じた処理方法を選択することにより対応することができる。

また、ノズルの表面に撥水膜を形成せずに、フッ素含有感光性樹脂によりノズルを形成することによっても同様の効果が得られる。フッ素含有感光性樹脂とは、平均粒径約250.2[μm]のPTFEディスパージョン、FEPディスパージョン、或いはパーフルオロ溶媒にフッ素樹脂を溶解した旭硝子(株)サイトップをUV感光性樹脂に数%から数十%分散混合したものをいい、ディスパージョンにおいては、融点の低いFEPの方が好みしい。また、そのディスパージョンにおいては、デュポン(株)のMDF-FEP-120-J(54wt%、水分散)、旭硝子(株)フルオンXAD911(60wt%、水分散)等

がある。また、F 2 リングラフィー用レジスト用ポリマーもフッ素含有感光性樹脂で、
ポリマー主鎖にフッ素を導入したものや、側鎖にフッ素を導入したものがある。

(対向電極)

図 2 3 に示すように、対向電極 1 0 2 3 は、ノズル 1 0 2 1 の突出方向に垂直な対向
5 面を備えており、かかる対向面に沿うように基材 1 0 9 9 の支持を行う。ノズル 1 0 2
1 の先端部から対向電極 1 0 2 3 の対向面までの距離は、一例としては 100 [μm] に設定
される。

また、この対向電極 1 0 2 3 は接地されているため、常時、接地電位を維持している。
従って、パルス電圧の印加時にはノズル 1 0 2 1 の先端部と対向面との間に生じる電界
10 による静電力により吐出された液滴を対向電極 1 0 2 3 側に誘導する。
なお、液体吐出装置 1 0 2 0 は、ノズル 1 0 2 1 の超微細化による当該ノズル 1 0 2
1 の先端部での電界集中により電界強度を高めることで液滴の吐出を行うことから、対
向電極 1 0 2 3 による誘導がなくとも液滴の吐出を行うことは可能ではあるが、ノズル
1 0 2 1 と対向電極 1 0 2 3 との間での静電力による誘導が行われた方が望ましい。ま
た、帯電した液滴の電荷を対向電極 1 0 2 3 の接地により逃がすことも可能である。
15

(動作制御手段)

動作制御手段 1 0 5 0 は、実際的には CPU, ROM, RAM 等を含む演算装置で構
成される。上記動作制御手段 1 0 5 0 は、バイアス電源 1 0 3 0 による電圧の印加を連
続的に行わせると共に、外部からの吐出指令の入力を受けると吐出電圧電源 1 0 2 9 に
20 よる駆動パルス電圧の印加を行わせる。

(液体吐出装置による微小液滴の吐出動作)

図 2 3 及び図 2 4 を用いて液体吐出装置 1 0 2 0 の動作について説明する。
ここで、図 2 4 A は、吐出を行わない場合において時間 (横軸) と溶液に印加される
25 電圧 (縦軸) との関係を示すグラフであり、図 2 4 B は、吐出を行わない場合のノズル
1 0 2 1 の状態を示した縦断面図であり、図 2 4 C は、吐出を行う場合において時間 (横
軸) と溶液に印加される電圧 (縦軸) との関係を示すグラフであり、図 2 4 D は、吐出
を行わない場合のノズル 1 0 2 1 の状態を示した縦断面図である。

溶液供給手段 1 0 3 1 の供給ポンプによりノズル内流路 1 0 2 2 には溶液が供給され
た状態にあり、かかる状態でバイアス電源 1 0 3 0 により吐出電極 1 0 2 8 を介してバ

イアス電圧が溶液に印加されている(図24Aを参照)。かかる状態で、溶液は帶電すると共に、ノズル1021の先端部において溶液による凹状に窪んだメニスカスが形成される(図24Bを参照)。

そして、動作制御手段1050に吐出指令信号が入力され、吐出電圧電源1029に
 5 よりバ尔斯電圧が印加されると(図24Cを参照)、ノズル1021の先端部では集中
 された電界の電界強度による静電力により溶液がノズル1021の先端側に誘導され、
 外部に突出した凸状メニスカスが形成されると共に、かかる凸状メニスカスの頂点によ
 り電界が集中し、ついには溶液の表面張力に抗して微小液滴が対向電極側に吐出され
 る(図24Dを参照)。

10 上記液体吐出装置1020は、従来にない微細径のノズル1021により液滴の吐出を行うので、ノズル内流路1022内で帯電した状態の溶液により電界が集中され、電界強度が高められる。このため、従来のように電界の集中化が行われない構造のノズル(例えば内径100[μm])では吐出に要する電圧が高くなり過ぎて事実上吐出不可能とし

15 ている。
 そして、微細径であるがために、ノズルコンダクタンスの低さによりノズル内流路 1
 022における溶液の流動が制限されることから、その単位時間あたりの吐出流量を低減
 する制御を容易に行うことができると共に、パルス幅を狭めることなく十分に小さな液
 流量（上記各条件によれば $0.8 \mu\text{m}^3$ ）による溶液の吐出を実現している。

さらに、吐出される液滴は帯電されているので、微小の液滴であっても蒸気圧が低減され、蒸発を抑制することから液滴の質量の損失を低減し、飛翔の安定化を図り、液滴の着陸精度の低下を防止する。

図 26 に、本実施形態における液体吐出装置 1020 の吐出待機時の電圧印加パターンを示す。ここで、吐出待機時とは、液体吐出装置 1020 の稼動中において、次の吐出に備えている時をいう。図 26 において、縦軸は印加電圧 V、横軸は時間の経過 t を表す。吐出待機時に、吐出開始電圧 V_c より小さい異なる電圧 V_a 、 V_b を交互に印加する。 V_a を印加する時間 T_1 、 V_b を印加する時間 T_2 は、 $T_1 = T_2$ 、 $T_1 > T_2$ 、 $T_1 < T_2$ のいずれでもよい。電圧印加パターンは図 26 のようなパルス波でもよいし、正弦波でもよい。そのため、溶液中の帶電成分が攪拌されるとともに、ノズル内で液面

が振幅する。その結果、溶液中の帶電成分が凝集し難く、ノズル内に溶液が固着し難いので、ノズル1021の目詰まりを防止することができる。

図28は、本実施形態における液体吐出装置1020を用いた実験例の実験条件と実験結果を示す図表である。図28に示すように、ノズルに撥水膜を形成しなかった場合

5 と、ノズルの吐出口の周縁部表面に撥水膜1101を形成した場合(撥水膜領域1)と、ノズルの吐出口の周縁部表面とノズルの内面に撥水膜1101, 1102を形成した場合(撥水膜領域2)、吐出待機時に図26に示す電圧を印加しなかった場合と、印加した場合に分け、条件1～6の場合において、応答性と目詰まりについて実験を行った。テ
10 場合に分け、条件1～6の場合において、応答性と目詰まりについて実験を行った。テ
ストインクは粘性8[cP]、比抵抗10⁸[Ω cm]、表面張力30[mN/m]のものを用
15 いた。図27にテスト駆動パターンを示す。図27において、横軸は時間を表す。図2
7に示すように、10分間ずつ吐出している状態と待機状態とを交互に繰り返し、5時
間続けた。T1=1[秒]、T2=1[秒]とした。また、Va=380[V]、Vb=30
0[V]とした。

応答性の評価は、5時間経過後、ガラス板に連続で100打点描画し、その形状の抜け、均一性について主観的に評価したものであり、5：極めて良い、4：良い、3：普通、2：やや悪い、1：悪いの5段階で評価した。

目詰まりの評価は、5時間経過後、吐出していればOKとした。

ノズル表面に撥水膜がなく、待機時に図26に示す吐出待機時の電圧印加パターンを印加しなかった条件1の場合は、開始後30分でノズルの目詰まりが生じ、実験を続け

20 ことができなかつた。

図28に示すように、条件3、5を比較すると、ノズルの吐出口の周縁部表面に撥水膜1101を形成した場合より、ノズルの吐出口の周縁部表面とノズルの内面に撥水膜1101, 1102を形成した場合のほうが応答性がより良い結果となった。

25 また、条件1、2を比較すると、待機時に図26に示す吐出待機時の電圧印加パターンを印加した場合のほうが応答性が良かった。さらにノズルの吐出口の周縁部表面に撥水膜1101を形成した条件4の場合のほうが応答性が良く、ノズルの吐出口の周縁部表面とノズル内面に撥水膜1101, 1102を形成した条件6の場合が、今回の実験中で最も応答性が良かった。

ノズル吐出口やノズル内に溶液が固着すると、吐出するドットに抜けが生じ、形状が

不均一になる。したがって、応答性は、目詰まりの程度を表す指標になるといえる。本実験の結果により、ノズルに撥水膜を形成すること、吐出待機時にノズル内の溶液に吐出開始電圧 V_c より小さく、変動する電圧を印加することが、ノズルの目詰まりを防止することに有効であるといえる。

5 したがって、第2の実施の形態における液体吐出装置 1020 によれば、待機時にノズル内で液面を振幅させ、溶液中の帶電成分を攪拌させることにより、溶液内の帶電成分を均一に拡散した状態に保つことができるので、帶電成分が凝集することを抑えることができる。また、溶液を絶えず動かすことができるので、ノズル内に溶液が付着することを抑え、溶液がノズル 1021 に固着することを防ぎ、ノズル 1021 の目詰まり 10 を防止することができる。

また、ノズル 1021 の吐出口の周縁部やノズル 1021 の内面の撥水性をノズル基材よりも高くすることにより、溶液がノズル 1021 に付着し難く、溶液がノズル 1021 に固着し難くなるため、ノズル 1021 の目詰まりを防止することができる。

〔第3の実施の形態〕

15 図 29、図 30A、図 30B 及び図 30C を用いて、本発明を適用した第3の実施の形態について説明する。

図 29 は、本発明の液体吐出装置を適用した第3の実施の形態における液体吐出装置 1040 の全体構成を示した図である。図 29において、液体吐出装置 1040 の一部をノズル 1021 に沿って破断して示す。図 30A は、ノズル内流路内の溶液がノズル 1021 の先端部において凹状にメニスカスを形成している状態を示す図である。図 30B は、ノズル内流路 1022 内の溶液がノズル 1021 の先端部において凸状にメニスカスを形成している状態を示す図である。図 30C は、ノズル内流路 1022 内の溶液の液面を所定距離だけ引き込んだ状態を示す図である。図 29、図 30A、図 30B 及び図 30C に示すように、液体吐出装置 1040において、第2の実施の形態における液体吐出装置 1020 のいずれかの部分と同一の部分に対しては同一の符号を付し、同一の部分についての説明は省略する。

25 図 29 に示すように、ノズルプレート 1026 の最下層に位置するベース層 1026 a を金属板で形成し、このベース層 1026 a の上面全体に絶縁性の高い樹脂を膜状に形成し、絶縁層 1026 d を形成する。

溶液供給手段 1031 として、さらにピエゾ素子 1041 と、このピエゾ素子 1041 に変形を起こすための駆動電圧を印加する駆動電圧電源 1042 とを備える。駆動電源 1042 は、動作制御手段 1050 の制御により、ノズル内流路 1022 内の溶液電源 1042 は、動作制御手段 1050 の制御により、ノズル内流路 1022 内の溶液がノズル 1021 の先端部において凹状にメニスカスを形成している状態(図 30A を参照。)から凸状にメニスカスを形成する状態(図 30B を参照。)となるために適当な容積の減少をピエゾ素子 1041 がもたらすための適当な電圧値に応じた駆動電圧を出力する。また、駆動電圧電源 1042 は、動作制御手段 1050 の制御により、ノズル内流路 1022 内の溶液がノズル 1021 の先端部において凹状にメニスカスを形成している状態(図 30A を参照。)から液面を所定距離だけ引き込んだ状態(図 30C を参照。)となるために適当な溶液室 1024 の容積の増加をピエゾ素子 1041 がもたらすための適当な電圧値に応じた駆動電圧を出力する。すなわち、ピエゾ素子 1041 に所定電圧を印加して、ベース層 1026a を図 29 の位置において内側又は外側のいずれにても確めることで溶液室 1024 の内部容積を縮小又は増加させ、内圧変化によりノズル 1021 の先端部に溶液の凸状メニスカスを形成し又は液面を内側に引き込むことを可能とする。

吐出待機時には、動作制御手段 1050 の制御により、ピエゾ素子 1041 に所定電圧が印加され、図 30A や図 30C に示すように、溶液の液面がノズル内に位置するよう制御される。

第 2 の実施の形態では、吐出待機時にノズル内の溶液に吐出開始電圧 V_c より小さく、変動する電圧を印加することで、目詰まりを防止する効果を得たが、第 3 の実施の形態では、待機時に溶液供給手段 1031 により、液面がノズル内に位置するように溶液の供給圧力を制御することで、目詰まりを防止する。

また、溶液供給手段 1031 の供給ポンプにより、液面がノズル内に位置するように溶液の供給圧力を制御してもよい。

第 3 の実施の形態における液体吐出装置 1040 によれば、液面がノズル内にあるので、溶液がノズル吐出口付近に付着することを抑えることができる。また、溶液の乾燥を防ぎ、溶液がノズル 1021 に固着することを防ぐことができる。そのため、ノズル 1021 の目詰まりを防止することができる。

〔第 4 の実施の形態〕

本発明を適用した第4の実施の形態について、図31～図36を参照して説明する。

(液体吐出装置の全体構成)

図31は、本発明の液体吐出装置を適用した第4の実施の形態における液体吐出装置2020の全体構成を示した図である。図31において、液体吐出装置2020の一部5をノズル2021に沿って破断して示す。まず、図31を用いて液体吐出装置3020の全体構成について説明する。

この液体吐出装置2020は、帶電可能な溶液の液滴をその先端部から吐出する超微細径のノズル2021と、ノズル2021の先端部に対向する対向面を有すると共にその対向面で液滴の着弾を受ける基材2099を支持する対向電極2023と、ノズル21021内の流路2022に溶液を供給する溶液供給手段2031と、ノズル2021内10の溶液に吐出電圧を印加する吐出電圧印加手段2025と、吐出電圧印加手段2025による吐出電圧の印加を制御する動作制御手段2050とを備えている。なお、上記ノズル2021と溶液供給手段2031の一部の構成と吐出電圧印加手段2025の一部の構成はノズルプレート2026により一体的に形成されている。

15 なお、図31では、説明の便宜上、ノズル2021の先端部が上方を向き、ノズル2021の上方に対向電極2023が配設されている状態で図示されているが、実際には、ノズル2021が水平方向か或いはそれよりも下方、より望ましくは垂直下方に向けた状態で使用される。

(溶液)

20 上記液体吐出装置2020による吐出を行う溶液の例としては、無機液体としては、水、
COC1₂、HBr、HNO₃、H₃PO₄、H₂SO₄、SOC1₂、SO₂Cl₂、FSO₃Hなど
25 が挙げられる。有機液体としては、メタノール、n-ブロパノール、イソブロパノール、
n-ブタノール、2-メチル-1-ブロパノール、tert-ブタノール、4-メチル-2-ペンタノール、
ベンジルアルコール、 α -テルピネオール、エチレングリコール、グリセリン、
ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどのアルコール類；
フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、などのフェノール類；ジオキサン、フルフラール、エチレングリコールジメチルエーテル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルピートール、ブチルカルピトール、ブチルカルピトールアセテート、エピクロロヒドリンなどのエーテル類；アセト

ン、メチルエチルケトン、2-メチル-4-ペントノン、アセトフェノンなどのケトン類；ギ酸、酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸などの脂肪酸類；ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸-3-メチル、キシブチル、酢酸-2-オーペンチル、プロピオン酸エチル、乳酸エチル、安息香酸メチル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、炭酸ジエチル、炭酸エチル、炭酸プロピレン、セロソルブアセテート、ブチルカルビトールアセテート、アセト、炭酸エチル、シアノ酢酸メチル、シアノ酢酸エチルなどのエステル類；ニトロメタン、酢酸エチル、シアノ酢酸メチル、シアノ酢酸エチルなどのエステル類；ニトロメタン、ニトロベンゼン、アセトニトリル、プロピオニトリル、スクシノニトリル、バレノニトリル、ベンゾニトリル、エチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミン、アニリン、N-メチルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、o-トルイジン、p-トルイジン、ビペリジン、ピリジン、 α -ピコリン、2, 6-二ルチジン、キノリン、プロピレンジアミン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルプロピオニアンアミド、N, N, N', N'-テトラメチル尿素、N-メチルピロリドンなどの含窒素化合物類；ジメチルスルホキシド、スルホランなどの含硫黄化合物類；ベンゼン、1, 1-ジクロロエタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1, 2-テトラクロロエタン、1, 1, 2-テトラクロロエタン、ベンタクロロエタン、1, 2-ジクロロエチレン(cis-)、テトラクロロエチレン、2-クロロブタン、1-クロロ-2-メチルブロパン、2-クロロ-2-メチルブロパン、ブロモメタン、トリブロモメタン、1-ブロモブロパンなどのハロゲン化炭化水素類、なロモタン、高電気伝導率の物質(銀粉等)が多く含まれるような導電性ペーストを溶液として使用し、吐出を行う場合には、上述した液体に溶解又は分散させる目的物質としては、ノズルで目詰まりを発生するような粗大粒子を除けば、特に制限されない。P D P、C R T、F E Dなどの蛍光体としては、従来より知られているものを特に制限なく用いることができる。例えば、赤色蛍光体として、(Y, G d) B O₃: E u、Y O₃: E uなど、緑色蛍光体として、Z n₂S i O₄: M n、B a A l₁₂O₁₉: M n、(B a, S r, M g) O₃: α -A l₂O₃: M nなど、青色蛍光体として、B a M g A l₁₄O₂₃: E u、B

a $MgAl_{10}O_{17}$: Eu などが挙げられる。上記の目的物質を記録媒体上に強固に接着させるために、各種バインダーを添加するのが好ましい。用いられるバインダーとしては、例えば、エチルセルロース、メチルセルロース、ニトロセルロース、酢酸セルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロースおよびその誘導体；アルキッド樹脂；ポリメタクリタクリル酸、ポリメチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート・メタクリル酸共重合体、ラウリルメタクリレート・2-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体などの（メタ）アクリル樹脂およびその金属塩；ポリN-イソプロピルアクリラミド、ポリN、N-ジメチルアクリラミドなどのポリ（メタ）アクリラミド樹脂；ポリスチレン、アクリロニトリル・スチレン共重合体、スチレン・マレイン酸共重合体、スチレン・イソブレン共重合体などのスチレン系樹脂；スチレン・n-ブチルメタクリレート共重合体などのスチレン・アクリル樹脂；飽和、不飽和の各種ポリエステル樹脂；ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のハログン化ポリマー；ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体等のハロゲン化ポリマー；エポキシ系樹脂；ポリウレタン系樹脂；ポリのビニル系樹脂；ポリカーボネート樹脂；エポキシ系樹脂；ポリウレタン系樹脂；ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール等のポリアセタール樹脂；エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・エチルアクリレート共重合樹脂などのポリエチレン系樹脂；ベンゾグアナミン等のアミド樹脂；尿素樹脂；メラミン樹脂；ポリビニルアルコール樹脂及びそのアニオンカチオン変性；ポリビニルビロリドンおよびその共重合体；ポリエチレンオキサイド、カルボキシル化ポリエチレンオキサイド等のアルキレンオキシド単独重合体、共重合体及び架橋体；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール；ポリエーテルポリオール；SBR、NBRラテックス；デキストリン；アルギン酸ナトリウム；ゼラチン及びその誘導体、カゼイン、トロロアオイ、トラガントガム、ブルラン、アラビアゴム、ローカム、グアガム、ベクチン、カラギニン、にかわ、アルブミン、各種澱粉類、コーンスター、こんにゃく、ふのり、寒天、大豆蛋白等の天然或いは半合成樹脂；アルペニン樹脂；ケトン樹脂；ロジン及びロジンエステル；ポリビニルメチルエーテル、ポリエチレンイミン、ポリスチレンスルフォン酸、ポリビニルスルфон酸などを用いることができる。これらの樹脂は、ホモポリマーとしてだけでなく、相溶する範囲でブレンジして用いてもよい。

液体吐出装置 2020 をパターンニング方法として使用する場合には、代表的なものとしてはディスプレイ用途に使用することができる。具体的には、プラズマディスプレイの形成、プラズマディスプレイのリブの形成、プラズマディスプレイの電極の蛍光体の形成、CRT の蛍光体の形成、FED (フィールドエミッション型ディスプレイ) の形成、FED のリブの形成、液晶ディスプレイ用カラーフィルター (RGB 着色層、ブラックマトリクス層)、液晶ディスプレイ用スペーサー (ブラックマトリクスに対応したパターン、ドットパターン等) などが挙げることができる。ここでいうリブとは一般的に障壁を意味し、プラズマディスプレイを例に取ると各色のプラズマ領域を分離するために用いられる。その他の用途としては、マイクロレンズ、半導体用途として磁性体、強誘電体、導電性ペースト (記録、アンテナ) などのパターンニング塗布、10 曲面印刷、各種印刷版の刷版、加工用途としては粘着材、封止材などの本発明を用いた曲面印刷、バイオ、医療用途としては医薬品 (微量の成分を複数混合するような)、遺伝子診断用試料等の塗布等に応用することができる。

15 (ノズル)

上記ノズル 2021 は、後述するノズルプレート 2026 の上面層 2026c と共に一体的に形成されており、当該ノズルプレート 2026 の平板面上から垂直に立設されている。また、液滴の吐出時においては、ノズル 2021 は、基材 2099 の受け面 (液滴が着弾する面) に対して垂直に向けて使用される。さらに、ノズル 2021 にはその先端には吐出口が形成されている。

ノズル 2021 についてさらに詳説する。ノズル 2021 は、その先端部における開口径とノズル内流路 2022 とが均一であって、前述の通り、これらが超微細径で形成されている。ノズル 2021 の先端に形成された吐出口の直径 (つまり、ノズル 2021 の内径) は、30 μm 以下、更に好ましくは 20 μm 未満、更に好ましくは 10 μm 以下、部直径) は、30 μm 以下、更に好ましくは 20 μm 未満、更に好ましくは 10 μm 以下、更に好ましくは 8 μm 以下、更に好ましくは 4 μm 以下である。具体的な各部の寸法の一例を挙げると、ノズル内流路 2022 の内径は 1 [μm]、ノズル 2021 の先端部における外径は 2 [μm]、ノズル 2021 の根元の直径は 5 [μm]、ノズル 2021 の高さは

100[μ m]に設定されており、その形状は限りなく円錐形に近い円錐台形に形成されている。なお、ノズル2021の高さは、0[μ m]でも構わない。

なお、ノズル内流路2022の形状は、図31に示すような、内径一定の直線状に形成しなくともよい。例えば、図15Aに示すように、ノズル内流路2022の後述する溶液

5 室2024側の端部における断面形状が丸みを帯びて形成されていてもよい。また、図15Bに示すように、ノズル内流路2022の後述する溶液室2024側の端部における内径が吐出側端部における内径と比して大きく設定され、ノズル内流路2022の内面がテーパ周面形状に形成されていてもよい。さらに、図15Cに示すように、ノズル内流路2022の後述する溶液室2024側の端部のみがテーパ周面形状に形成されると共に当該

10 テーパ周面よりも吐出端部側は内径一定の直線状に形成されていてもよい。

(溶液供給手段)

溶液供給手段2031は、ノズルプレート2026の内部であってノズル2021の根元となる位置に設けられると共にノズル内流路2022に連通する溶液室2024と、図示しない外部の溶液タンクから溶液室2024に溶液を導く供給路2027と、溶液室2024への溶液の供給圧力を付与する図示しない供給ポンプとを備えている。

15 上記供給ポンプは、ノズル2021の先端部まで溶液を供給し、当該先端部からこぼれ出さない範囲の供給圧力を維持して溶液の供給を行う(図32A参照)。

また、供給ポンプは、ノズル2021と溶液タンクの配置位置による差圧を利用する場合も含み、別途、溶液供給手段を設けなくとも溶液供給路のみで構成してもよい。

20 (吐出電圧印加手段)

吐出電圧印加手段2025は、ノズルプレート2026の内部であって溶液室2024とノズル内流路2022との境界位置に設けられた吐出電圧印加用の吐出電極2028と、この吐出電極2028に常時、直流のバイアス電圧を印加するバイアス電源2030と、吐出電極2028にバイアス電圧に重畳して吐出に要する電位とするパルス電圧を印加する吐出電圧電源2029と、を備えている。

上記吐出電極2028は、溶液室2024内部において溶液に直接接觸し、溶液を帶電させると共に吐出電圧を印加する。

バイアス電源2030によるバイアス電圧は、溶液の吐出が行われない範囲で常時電圧印加を行うことにより、吐出時に印加すべき電圧の幅を予め低減し、これによる吐出

時の反応性の向上を図っている。

吐出電圧電源 2029 は、動作制御手段 2050 に制御され、溶液の吐出を行う際に

のみパルス電圧をバイアス電圧に重畳させて印加する。このときの重畳電圧 V は次式

(1) の条件を満たすようにパルス電圧の値が設定されている。

5

$$h \sqrt{\frac{\gamma \pi}{\epsilon_0 d}} > V > \sqrt{\frac{\gamma k d}{2 \epsilon_0}} \quad (1)$$

但し、 γ : 溶液の表面張力 [N/m]、 ϵ_0 : 真空の誘電率 [F/m]、d : ノズル直径 [m]、

h : ノズル-基材間距離 [m]、k : ノズル形状に依存する比例定数 (1.5 < k < 8.5) とする。

10 一例を挙げると、バイアス電圧は DC300[V] で印加され、パルス電圧は 100[V] で印加さ
れる。従って、吐出の際の重畳電圧は 400[V] となる。

(ノズルプレート)

15 ノズルプレート 2026 は、図 31において最も下層に位置するベース層 2026 a と、その上に位置する溶液の供給路を形成する流路層 2026 b と、この流路層 202
6 b のさらに上に形成される上面層 2026 c とを備え、流路層 2026 b と上面層 2
026 c の間には前述した吐出電極 2028 が介挿されている。

上記ベース層 2026 a は、シリコン基板或いは絶縁性の高い樹脂又はセラミックに
より形成され、その上に溶解可能な樹脂層を形成すると共に供給路 2027 及び溶液室
2024 を形成するための所定のパターンに従う部分のみを残して除去し、除去された
20 24 部分に絶縁樹脂層を形成する。この絶縁樹脂層が流路層 2026 b となる。そして、こ
の絶縁樹脂層の上面に導電素材 (例えば NiP) の無電解メッキにより吐出電極 2028
を形成し、さらにその上から絶縁性のレジスト樹脂層を形成する。このレジスト樹脂層
が上面層 2026 c となるので、この樹脂層はノズル 2021 の高さを考慮した厚みで
形成される。そして、この絶縁性のレジスト樹脂層を電子ビーム法やフェムト秒レーザ
25 により露光し、ノズル形状を形成する。ノズル内流路 2022 もレーザ加工により形成
される。そして、供給路 2027 及び溶液室 2024 のパターンに従う溶解可能な樹脂
層を除去し、これら供給路 2027 及び溶液室 2024 が開通してノズルプレートが完

成する。

なお、上面層 2026c 及びノズル 2021 の素材は、具体的には、エポキシ、PMM A、フェノール、ソーダガラス、石英ガラス等の絶縁材の他、Si のような半導体、Ni、SUS 等のような導体であってもよい。

5 レジスト樹脂層により形成されたノズル基材 2100 を無電解 Ni-P 处理後、フッ化ビッチを共析させることにより、ノズル基材 2100 よりも撥水性の高い膜を成膜する。図 33A は、ノズル 2021 を吐出口側から見た図である。図 33B は、ノズル 2021 の先端 021 の縦断面図である。図 33A 及び図 33B に示すように、ノズル 2021 の先端には吐出口が形成されている。この吐出口を囲んだノズル 2021 の端面上には、撥水膜 2101 が成膜されている。撥水膜 2101 は、吐出口を囲む環状に形成されている。

10 膜 2101 が成膜されているノズルの内面 2102 はノズル基材 2100 がそのまま露出することにより形成されているから、撥水膜 2101 は、ノズル 2021 の内面 2102 よりも撥水性が高い。ノズル 2021 の内面とは、ノズル内流路 2022 の壁面である。

また、ノズル基材に旭硝子（株）製、商品名サイトップ（登録商標）等を塗布して撥水膜を形成したり、あるいはノズル基材に無電解メッキ Ni-P 处理後、上村工業（株）15 水膜を形成したり、また、カチオン系又はアニオン系の含フッ素樹脂の電着、フッ素系高分子、シリコン系樹脂、ポリジメチルシロキサンの塗布、焼結法、フッ素系高分子の共析メッキ法、アモルファス合金薄膜の蒸着法、モノマーとしてのヘキサメチ20 ルジシロキサンをプラズマ CVD 法によりプラズマ重合させることにより形成されるポリジメチルシロキサン系を中心とする有機シリコン化合物やフッ素含有シリコン化合物等の膜を付着させる方法がある。

ノズル 2021 の撥水性のコントロールは、溶液に応じた処理方法を選択することにより対応することができる。溶液とノズル 2021 の吐出口の周囲の素材との接触角が 25 45 度以上となるように、溶液及び撥水処理方法を選択することが望ましい。これにより、溶液がノズル 2021 の吐出口の周囲にぬれ抜がり難く、ノズル 2021 の先端部において、凸状メニスカスの曲率をより高いレベルにまで大きくすることができ、メニスカスの頂点に電界をより高い集中度で集中させることができる。その結果、液滴の微小化を図ることができる。また、微小径のメニスカスを形成することができるため、

メニスカスの頂点に電界が集中し易く、吐出電圧を低電圧化することができる。更に、溶液が、吐出口を先端に形成したノズル2021の素材に対して接触角90度以上で濡れることが好ましく、接触角130度以上で濡れることが更に好ましい。

また、ノズル2021の表面に撥水膜を形成せずに、フッ素含有感光性樹脂によりノズル2021を形成することによっても同様の効果が得られる。フッ素含有感光性樹脂とは、平均粒径約0.2[μm]のPTFEディスページョン、FEPディスページョン、あるいはパーフルオロ溶媒にフッ素樹脂を溶解した旭硝子(株)サイトップをUV感光性樹脂に数%から数十%分散混合したものをいい、ディスページョンにおいては、融点の低いFEPの方が好ましい。また、そのディスページョンにおいては、デュポン(株)のMDF FEP 120-1(54wt%、水分散)、旭硝子(株)フルオンXAD 911(60wt%、水分散)等がある。また、F2リングラフィー用レジスト用ポリマーもフッ素含有感光性樹脂で、ポリマー主鎖にフッ素を導入したものや、側鎖にフッ素を導入したものがある。

(対向電極)

図31に示すように、対向電極2023は、ノズル2021の突出方向に垂直な対向面を備えており、かかる対向面に沿うように基材2099の支持を行う。ノズル2021の先端部から対向電極2023の対向面までの距離は、一例としては100[μm]に設定される。

また、この対向電極2023は接地されているため、常時、接地電位を維持している。従って、バ尔斯電圧の印加時にはノズル2021の先端部と対向面との間に生じる電界による静電力により吐出された液滴を対向電極2023側に誘導する。

なお、液体吐出装置2020は、ノズル2021の超微小化による当該ノズル2021の先端部での電界集中により電界強度を高めることで液滴の吐出を行うことから、対向電極2023による誘導がなくとも液滴の吐出を行うことは可能ではあるが、ノズル2021と対向電極2023との間での静電力による誘導が行われた方が望ましい。また、帯電した液滴の電荷を対向電極2023の接地により逃がすことも可能である。

(動作制御手段)

動作制御手段2050は、実際的にはCPU、ROM、RAM等を含む演算装置で構成される。上記動作制御手段2050は、バイアス電源2030による電圧の印加を連成される。

統的に行わせると共に、外部からの吐出指令の入力を受けると吐出電圧電源 2029 による駆動パルス電圧の印加を行わせる。

(液体吐出装置による微小液滴の吐出動作)

次に、図 3 1 及び図 3 2 を用いて液体吐出装置 2020 の動作について説明する。

5 ここで、図 3 2 A は、吐出を行わない場合において時間 (横軸) と溶液に印加される電圧 (縦軸) との関係を示すグラフであり、図 3 2 B は、吐出を行わない場合のノズル電圧 (縦軸) との関係を示した縦断面図であり、図 3 2 C は、吐出を行う場合において時間 (横 2021 の状態を示した縦断面図であり、図 3 2 D は、吐出軸) と溶液に印加される電圧 (縦軸) との関係を示すグラフであり、図 3 2 D は、吐出を行わない場合のノズル 2021 の状態を示した縦断面図である。

10 溶液供給手段 2031 の供給ポンプによりノズル内流路 2022 には溶液が供給された状態にあり、かかる状態でバイアス電源 2030 により吐出電極 2028 を介してバイアス電圧が溶液に印加されている (図 3 2 A を参照。)。かかる状態で、溶液は帯電すると共に、ノズル 2021 の先端部において溶液による凹状に壅んだメニスカスが形成される (図 3 2 B を参照。)。

15 そして、動作制御手段 2050 に吐出指令信号が入力され、吐出電圧電源 2029 によりパルス電圧が印加されると (図 3 2 C を参照。)、ノズル 2021 の先端部では集中された電界の電界強度による静電力により溶液がノズル 2021 の先端側に誘導され、外部に突出した凸状メニスカスが形成されると共に、かかる凸状メニスカスの頂点により電界が集中し、ついには溶液の表面張力に抗して微小液滴が対向電極側に吐出される (図 3 2 D を参照。)。

20 上記液体吐出装置 2020 は、従来にない微細径のノズル 2021 により液滴の吐出を行うので、ノズル内流路 2022 内で帯電した状態の溶液により電界が集中され、電界強度が高められる。このため、従来のように電界の集中化が行われない構造のノズル界強度が高められる。このため、従来のように電界の集中化が行われない構造のノズル 25 れていた微細径でのノズルによる溶液の吐出を従来よりも低電圧で行うことを可能としている。

そして、微細径であるがために、ノズルコンダクタンスの低さによりノズル内流路 2022 における溶液の流动が制限されることから、その単位時間あたりの吐出流量を低減する制御を容易に行うことができると共に、パルス幅を狭めることなく十分に小さな液

滴径（上記各条件によれば $0.8[\mu\text{m}]$ ）による溶液の吐出を実現している。

さらに、吐出される液滴は帯電されているので、微小の液滴であっても蒸気圧が低減され、蒸発を抑制することから液滴の質量の損失を低減し、飛翔の安定化を図り、液滴の着弾精度の低下を防止する。

5 図 3 4 A、図 3 4 B 及び図 3 4 C は、本実施形態の液体吐出装置 2020 の比較例として、撥水膜を設けなかった場合のノズル 2104 の縦断面図である。ノズル先端に凸状メニスカスが形成される過程が、図 3 4 A、図 3 4 B、図 3 4 C の順に示されている。図 3 4 A、図 3 4 B 及び図 3 4 C においては、ノズル 2104 の端面 2105 とノズル 2104 の内面 2106 の撥水性が等しい。溶液 2107 が吐出口に流动すると、図 3 4 A に示すように凹状に壅んだメニスカスから、図 3 4 B に示すような凸状のメニスカスになり、曲率が大きくなっていく。しかし、ノズル 2104 の端面 2105 とノズル 2104 の内面 2106 の撥水性が等しく、溶液 2107 がノズル 2104 の吐出口からぬれ拡がり易いので、ノズル径を直径とするメニスカスを形成する限界の曲率が小さい。そのため、図 3 4 C に示すように、メニスカスの曲率が大きくなる前に、溶液 2107 がノズル 2104 の吐出口からぬれ拡がってしまい、微小液滴の吐出が困難になる。

10 図 3 5 A、図 3 5 B 及び図 3 5 C は、本実施形態の液体吐出装置 2020 のノズル 2021 の縦断面図である。本実施形態の液体吐出装置 2020 のノズル先端に凸状メニスカスが形成される過程が、図 3 4 A、図 3 4 B、図 3 4 C の順に示されている。ノズル 2021 の端面には撥水膜 2101 が形成されている。ノズルの端面に成膜された撥水膜 2101 はノズル 2021 の内面 2102 よりも撥水性が高いので、ノズル端面に溶液 2103 が付着し難く、溶液 2103 がノズル 2021 の吐出口からぬれ拡がり難い。溶液 2103 が吐出口に流动すると、図 3 5 A に示すように凹状に壅んだメニスカスから、図 3 5 B に示すような凸状のメニスカスになり、曲率が大きくなっていく。図 3 5 C に示すように、図 3 4 に示す撥水膜を設けなかった場合と比較して、より高いレベルにまでメニスカスの曲率を大きくすることができる。そのため、メニスカスの頂点により高い集中度で電界が集中され、液滴の吐出が行われる。したがって、本実施形態のように、ノズル 2021 の端面にノズル基材 2100 よりも撥水性の高い膜を成膜することが、液滴の微小化に有効であるといえる。

15 また、微小径のメニスカスを形成することが可能であるため、メニスカスの頂点に電

界が集中し易く、吐出電圧を低電圧化することができる。

図36A及び図36Bには、図33A及び図33Bに示されたノズル2021とは別
のノズル2021が示されている。図36A及び図36Bに示されたノズル2021を、
図31に示された液体吐出装置2020のノズル2021として用いることができる。
5 図36Aは、ノズル2021を吐出口側から見た図である。図36Bは、ノズルの縦断
面図である。図33A及び図33Bに示されたノズル2021では、ノズル2021の
吐出口が開口するノズル2021の端面全体にノズル基材2100よりも撥水性の高い
膜2101を成膜したが、図36A及び図36Bに示されたノズル2021では、ノズ
10 ル2021の端面のうち、内側の部分にのみノズル基材2100よりも撥水性の高い撥
水膜2101を成膜しても良い。
15 いずれにせよ吐出される液滴の微小化のためには、吐出口を囲む環状の膜の内径をノ
ズル2021の内径と等しくすることが好ましい。
また、ノズル2021の端面に成膜された撥水膜2101に連続して、ノズルの外周
面にも撥水膜を形成してもよい。
20 なお、ノズル2021にエレクトロウェッティング (Electrowetting) 効果を得るた
めに、ノズル2021の外周に電極を設けるか、また或いは、ノズル内流路2022の
内面に電極を設け、その上から絶縁膜で被覆してもよい。そして、この電極に電圧を印
加することで、吐出電極2028により電圧が印加されている溶液に対して、エレクト
ロウェッティング効果によりノズル内流路2022の内面のぬれ性を高めることができ、
25 ノズル内流路2022への溶液の供給を円滑に行うことができ、良好に吐出を行うと共に
に、吐出の応答性の向上を図ることが可能となる。
また、吐出電圧印加手段2025ではバイアス電圧を常時印加すると共にパルス電圧
をトリガーとして液滴の吐出を行っているが、吐出に要する振幅で常時交流又は連続す
る矩形波電圧を印加すると共にその周波数の高低を切り替えることで吐出を行う構成と
してもよい。液滴の吐出を行うためには溶液の帶電が必須であり、溶液の帶電する速度
を上回る周波数で吐出電圧を印加していても吐出が行われず、溶液の帶電が十分に囲れ
る周波数に替えると吐出が行われる。従って、吐出を行わないときには吐出可能な周波数
域より大きな周波数で吐出電圧を印加し、吐出を行う場合にのみ吐出可能な周波数帯域
まで周波数を低減させる制御を行うことで、溶液の吐出を制御することが可能となる。

かかる場合、溶液に印加される電位自体に変化はないので、より時間応答性を向上させると共に、これにより液滴の着弾精度を向上させることができる。

〔第5の実施の形態〕

図37を用いて、本発明を適用した第5の実施の形態について説明する。

図37は、本発明の液体吐出装置を適用した第5の実施の形態における液体吐出装置に備わるノズル2021の縦断面図である。第5の実施の形態における液体吐出装置は、図33A及び図33Bに示されるノズル2021の代わりに、図37に示されるノズル2021を具備する。第5の実施の形態における液体吐出装置は、第4の実施の形態における液体吐出装置2020のいずれかの部分と同一の部分についての説明は省略する。

第4の実施の形態では、図33Bに示すように、吐出口を囲む環状に形成された撥水膜2101は、ノズル2021の吐出口が開口するノズル2021の端面上に成膜されている。第5の実施の形態では、図37に示すように、吐出口を囲む環状に形成された撥水膜2101は、ノズル2021の吐出口が開口するノズル2021の端面上に成膜され、さらに、ノズル2021の内面に撥水膜2108が成膜されている。

図38に、ノズルにおける撥水膜処理の効果を比較する実験の条件及び結果を示す。図38に示すように、ノズル2021に撥水膜を形成しなかった場合、ノズル2021の吐出口の周辺部表面に撥水膜2101を形成した場合(撥水膜領域1)、ノズル2021の吐出口の周辺部表面とノズルの内面に撥水膜2101, 2108を形成した場合(撥水膜領域2)に分け、撥水膜を形成した場合については、テストインク液の濡れ性を活性化領域2)に分け、撥水膜を形成した場合については、テストインク液とノズル2021の吐出口の性剤の種類、添加量を調整することによりテストインク液とノズル2021の吐出口の周囲の素材との接触角θを変化させ、条件1~9の場合において、最低吐出電圧と応答性について実験を行った。

テストインク液は、8[cP]、比抵抗 $10^8[\Omega \text{ cm}]$ のものを用いた。ノズル2021への撥水処理として、内径1[μm]、外径2[μm]のガラスキャビラリノズルに、モノマーとしてのヘキサメチルシロキサンをプラズマCVD法によりプラズマ重合させることにより形成されるポリジメチルシロキサン系のフッ素含有シリコン化合物等の膜をz]で連続で100打点描画し、抜け及び形状均一性について、4:極めて良い、3:良い、2:可、1:やや悪い、0:悪いの評価基準で評価した。評価結果を表1に示す。

3. 実験員：要の4段階で主観的に評価した。

図3.8に示すように、テストインク液とノズル2021の吐出口の周囲の素材との接触角 θ が大きくなるに従って、最低吐出電圧は低くなり、応答性はより良い評価結果となつた。接触角 θ は、 $45^\circ \leq \theta < 180^\circ$ であることが好ましく、 $90^\circ \leq \theta < 180^\circ$ であることがより好ましく、 $130^\circ \leq \theta < 180^\circ$ であることがさらに好ましい。また、撥水膜領域1に撥水膜を形成した場合よりも、撥水膜領域2に撥水膜を形成した場合のほうが、最低吐出電圧は低くなり、応答性もより良い評価結果となつた。

実験結果に示されるように、接触角 θ がより大きくなると、ノズル 2021 の吐出口の周囲にテストインク液がよりぬれ拡がり難くなるため、ノズル先端部において、凸状のメンスカスの曲率をより高いレベルにまで大きくすることができ、メンスカスの頂点に電界をより高い集中度で集中させることができる。そのため、液滴の微小化を図ること 10 ができる、吐出電圧を低電圧化することができる。

また、ノズル2021の吐出口の周辺部表面に加えて、ノズル2021の内面にも撥水膜2108を形成した場合には、ノズル内にテストインク液がよりぬれ拡がり難くなるため、さらに吐出電圧を低電圧化することができる。また、ノズル2021の内面に溶液が付着することを抑えることができるので、ノズル2021の目詰まりを抑えることができる。

〔第6の実施の形態〕

図10、図11を参照して、本発明を適用した第6の実施の形態について説明する。

22. (液体吐出装置の全体構成)

図39は、本発明の液体吐出装置を適用した第6の実施の形態における液体吐出装置3100の全体構成を示した図である。図40は、液体吐出装置3100の吐出動作に直接関わりある構成を示した図である。図40において、液体吐出装置3100の一部をノズル3051に沿って破断して示す。まず、図39及び図40を用いて液体吐出装置3100の全体構成について説明する。

図3.9及び図4.0に示すように、液体吐出装置3100は、帯電可能な溶液の液滴をその先端部から吐出する超微細径のノズル3051と、ノズル3051の先端部に対向する対向面を有すると共にその対向面で液滴の着弾を受ける基材3099を支持する対向電極3023と、ノズル3051内に溶液を供給する溶液供給部3053と、ノズル

3051内の溶液に吐出電圧を印加する吐出電圧印加手段3035と、吐出電圧印加手段3035による吐出電圧の印加を制御する動作制御手段3050と、ノズル3051及び供給路3060を洗净液で洗净する洗净装置3200と、溶液中の微細粒子に対し振動を付与する振動発生装置3300と、を備えている。なお、上記ノズル3051と溶液供給部3053の一部の構成と吐出電圧印加手段3035の一部の構成はノズルプレート3056により一体的に形成されている。

また、説明の便宜上、図39ではノズル3051の先端部が側方を向き、図40ではノズル3051の先端部が上方を向いた状態で図示されているが、実際には、ノズル3051が水平方向か或いはそれよりも下方、より望ましくは垂直下方に向けた状態で使用される。

ここで、液体吐出装置3100の液滴の吐出に直接関わりある構成について（洗净装置3200、振動発生装置3300を除く構成）、図40に基づいて先に説明することとする。

（溶液）

上記液体吐出装置3100による吐出を行う溶液の例としては、無機液体としては、水、
15 COCl_2 、 HBr 、 HNO_3 、 H_3PO_4 、 H_2SO_4 、 SOCl_2 、 SO_2Cl_2 、 FSO_3H などが挙げられる。有機液体としては、メタノール、n-ブロパノール、イソブロパノール、n-ブタノール、2-メチル-1-ブロパノール、tert-ブタノール、4-メチル-2-ペンタノール、ベンジルアルコール、 α -テルピネオール、エチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどのアルコール類；フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、などのフェノール類；ジオキサン、フルフラール、エチレングリコールジメチルエーテル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルピトール、ブチルカルピトール、ブチルカルピトールアセテート、エピクロロヒドリンなどのエーテル類；アセトーン、メチルエチルケトン、2-メチル-4-ペンタノン、アセトフェノンなどのケトン類；ギ酸、酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸などの脂肪酸類；ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸-3-メトキシブチル、酢酸-n-ペンチル、プロピオン酸エチル、乳酸エチル、安息香酸メチル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、炭酸ジエチル、炭酸エチ

ン、炭酸プロピレン、セロソルプアセテート、ブチルカルビトールアセテート、アセト
ン、酢酸エチル、シアノ酢酸メチル、シアノ酢酸エチルなどのエステル類；ニトロメタン、
酢酸エチル、シアノ酢酸メチル、シアノ酢酸エチルなどのエステル類；ニトロメタン、
ニトロベンゼン、アセトニトリル、プロピオニトリル、スクシノニトリル、バレロニト
リル、ベンゾニトリル、エチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミン、アニリン、
5 リル、ベンゾニトリル、エチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミン、アニリン、
N-メチルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、o-トルイジン、p-トルイジン、
ビペリジン、ピリジン、 α -ピコリン、2, 6-ールチジン、キノリン、プロピレンジア
ミン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N,
10 ミン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルプロ
N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルビロリドンなどの含
ビオアンアミド、N, N, N', N'-テトラメチル尿素、N-メチルビロリドンなどの含
15 窒素化合物類；ジメチルスルホキシド、スルホランなどの含硫黄化合物類；ベンゼン、
窒素化合物類；ジメチルスルホキシド、スルホランなどの含硫黄化合物類；ベンゼン、
p-シメン、ナフタレン、シクロヘキシルベンゼン、シクロヘキセンなどの炭化水素類；
1, 1-ジクロロエタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、
1, 1, 1, 2-テトラクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、ペンタ
15 クロロエタン、1, 2-ジクロロエチレン(cis-)、テトラクロロエチレン、2-ク
ロロブタン、1-クロロ-2-メチルブロパン、2-クロロ-2-メチルブロパン、ブ
ロモメタン、トリブロモメタン、1-ブロモブロパンなどのハロゲン化炭化水素類、な
どが挙げられる。また、上記各液体を二種以上混合して溶液として用いても良い。
さらに、高電気伝導率の物質(銀粉等)が多く含まれるような導電性ベーストを溶液
として使用し、吐出を行う場合には、上述した液体に溶解又は分散させる目的物質とし
ては、ノズルで目詰まりを発生するような粗大粒子を除けば、特に制限されない。PD
20 では、ノズルで目詰まりを発生するような粗大粒子を除けば、特に制限なく
P、CRT、FEDなどの蛍光体としては、従来より知られているものを特に制限なく
用いることができる。例えば、赤色蛍光体として、(Y, Gd)BO₃:Eu、YO₃:Eu
など、緑色蛍光体として、Zn₂SiO₄:Mn、BaAl₁₂O₁₉:Mn、(Ba, Sr,
25 Mg)O· α -Al₂O₃:Mnなど、青色蛍光体として、BaMgAl₁₁O₂₃:Eu、B
aMgAl₁₀O₁₇:Euなどが挙げられる。上記の目的物質を記録媒体上に強固に接着さ
せるために、各種バインダーを添加するのが好ましい。用いられるバインダーとしては、
例えば、エチセルロース、メチセルロース、ニトロセルロース、酢酸セルロース、
ヒドロキシエチセルロース等のセルロースおよびその誘導体；アルキッド樹脂；ポリ
メタクリタクリル酸、ポリメチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート・

色層、ブラックマトリクス層)、液晶ディスプレイ用スペーサー(ブラックマトリクスに対応したパターン、ドットパターン等)などが挙げができる。ここでいうリブとは一般的に障壁を意味し、プラズマディスプレイを例に取ると各色のプラズマ領域を分離するため用いられる。その他の用途としては、マイクロレンズ、半導体用途として5 磁性体、強誘電体、導電性ペースト(配線、アンテナ)などのパターンニング塗布、グラフィック用途としては、通常印刷、特殊媒体(フィルム、布、鋼板など)への印刷、曲面印刷、各種印刷版の刷版、加工用途としては粘着材、封止材などの本発明を用いた塗布、バイオ、医療用途としては医薬品(微量の成分を複数混合するような)、遺伝子診断用試料等の塗布等に応用することができる。

10 (ノズル)

上記ノズル3051は、後述するノズルプレート3056の上面層3056cと共に
15 一体的に形成されており、当該ノズルプレート3056の平板面上から垂直に立設され
ている。さらに、ノズル3051にはその先端部からノズルの中心に沿って貫通するノ
ズル内流路3052が形成されている。ノズル内流路3052はノズル3051の先端に
おいて開口しており、これによりノズル3051の先端には、ノズル内流路3052の末
端となる吐出口が形成されている。

ノズル3051についてさらに詳説する。ノズル3051は、その先端部における開口径とノズル内流路3052とが均一であって、前述の通り、これらが超微細径で形成されている。具体的な各部の寸法の一例を挙げると、ノズル内流路3052の内部直径（つまり、ノズル3051の先端に形成された吐出口の直径）は、30[μm]以下、さらに20[μm]未満、さらに10[μm]以下、さらに8[μm]以下、さらに4[μm]以下が好ましく、本実施の形態では、ノズル内流路3052の内部直径が1[μm]に設定されている。そして、ノズル3051の先端部における外部直径は2[μm]、ノズル3051の根元の直径は5[μm]、ノズル3051の高さは100[μm]に設定されており、その形状は限りなく円錐形に近い円錐台形に形成されている。また、ノズル3051の内部直径は0.2[μm]より大きい方が好ましい。なお、ノズル3051の高さは、0[μm]でも構わない。

なお、ノズル内流路3052の形状は、図40に示すような、内径一定の直線状に形成しなくとも良い。例えば、図15Aに示すように、ノズル内流路3052の後述する溶液室3054側の端部における断面形状が丸みを帯びて形成されていても良い。また、図1

5 Bに示すように、ノズル内流路3052の後述する溶液室3054側の端部における内径が吐出側端部における内径と比して大きく設定され、ノズル内流路3052の内面がテー
バ周面形状に形成されていても良い。さらに、図15Cに示すように、ノズル内流路3
052の後述する溶液室3054側の端部のみがテーバ周面形状に形成されると共に当該

5 テーバ周面よりも吐出端部側は内径一定の直線状に形成されていても良い。

(溶液供給部)

溶液供給部3053は、溶液収納部3061と、供給管3062とを備えるとともに、
ノズルプレート3056の内部に、溶液室3054と、接続路3057とを備えている。

ここで、供給管3062と接続路3057と溶液室3054とによって、供給路30
10 60が構成されている。

溶液収納部3061は、ノズル3051に供給される溶液を収納する。また、溶液収
納部3061は、自重により緩やかな圧力で溶液室3054への溶液の供給を行うが、
単独では、超微細径による低コンダクタンス性によりノズル内流路3052内まで溶液
を供給することはできない。図示とは異なり、通常は自重による流動圧力付与のために、
15 溶液収納部3061はノズルプレート3056よりも高位置に配置される。なお、溶液
収納部3061からノズル3051への溶液の供給は、後述する吸引ポンプ3208に
より行うことも可能となっている。

供給管3062は、その一端部が溶液収納部3061に接続され、他端部が接続路3
057と接続されており、溶液収納部3061内の溶液を接続路3057まで供給する。
20 また、供給管3062の途中には、洗浄装置3200を構成する三方切替弁3209(後
述)が設けられている。

接続路3057は、供給管3062に連通しており、溶液を溶液室3054まで供給
する。

溶液室3054は、ノズル3051の根元となる位置に設けられるとともに、接続路
25 3057及びノズル内流路3052に連通しており、接続路3057に供給された溶液
をノズル内流路3052に供給する。

(吐出電圧印加手段)

吐出電圧印加手段3035は、ノズルプレート3056の内部であって溶液室305
4とノズル内流路3052との境界位置に設けられた吐出電圧印加用の吐出電極305

8 と、この吐出電極 3058 に常時、直流のバイアス電圧を印加するバイアス電源 3030 と、吐出電極 3058 にバイアス電圧に重畳して吐出に要する電位とする吐出パルス電圧を印加する吐出電圧電源 3031 とを備えている。

上記吐出電極 3058 は、溶液室 3054 内部において溶液に直接接触し、溶液を帶

5 電させると共に吐出電圧を印加する。

バイアス電源 3030 によるバイアス電圧は、溶液の吐出が行われない範囲で常時電圧印加を行うことにより、吐出時に印加すべき電圧の幅を予め低減し、これによる吐出時の反応性の向上を図っている。

吐出電圧電源 3031 は、動作制御手段 3050 に制御され、溶液の吐出を行う際に 10 のみパルス電圧をバイアス電圧に重畳させて印加する。このときの重畠電圧 V は次式 (1) の条件を満たすようにパルス電圧の値が設定されている。

$$h \sqrt{\frac{\gamma \pi}{\varepsilon_0 d}} > V > \sqrt{\frac{\gamma k d}{2 \varepsilon_0}} \quad (1)$$

ただし、 γ : 溶液の表面張力 (N/m)、 ε_0 : 真空の誘電率 (F/m)、 d : ノズル直径 (m)、

15 h : ノズル-基材間距離 (m)、 k : ノズル形状に依存する比例定数 (1.5 < k < 8.5) とする。一例を挙げると、バイアス電圧は DC300[V] で印加され、パルス電圧は 100[V] で印される。従って、吐出の際の重畠電圧は 400[V] となる。

(ノズルプレート)

ノズルプレート 3056 は、図 40において最も下層に位置するベース層 3056a と、その上に位置する溶液の供給路を形成する流路層 3056b と、この流路層 3056c と、さらに上に形成される上面層 3056c とを備え、流路層 3056b と上面層 3056c との間には前述した吐出電極 3058 が介挿されている。

上記ベース層 3056a は、シリコン基板或いは絶縁性の高い樹脂又はセラミックにより形成され、その上に溶解可能な樹脂層を形成すると共に接続路 3057 及び溶液室 25 3054 を形成するための所定のパターンに従う部分のみを残して除去し、除去された部分に絶縁樹脂層を形成する。この絶縁樹脂層が流路層 3056b となる。そして、この絶縁樹脂層の上面に導電素材 (例えば NiP) のメッキにより吐出電極 3058 を形成

し、さらにその上から絶縁性のレジスト樹脂層を形成する。このレジスト樹脂層が上面層 3056c となるので、この樹脂層はノズル 3051 の高さを考慮した厚みで形成される。そして、この絶縁性のレジスト樹脂層を電子ビーム法やフェムト秒レーザにより露光し、ノズル形状を形成する。ノズル内流路 3052 も露光・現像により形成される。
5 そして、接続路 3057 及び溶液室 3054 のパターンに従う溶解可能な樹脂層を除去し、これら接続路 3057 及び溶液室 3054 が開通してノズルプレート 3056 が完成する。

なお、ノズルプレート 3056 及びノズル 3051 の素材は、具体的には、エポキシ、PMMA、フェノール、ソーダガラス、石英ガラス等の絶縁材の他、Si のような半導体、
10 Ni、SUS 等のような導体であっても良い。但し、導体によりノズルプレート 3056 及びノズル 3051 を形成した場合には、少なくともノズル 3051 の先端部における先端部端面、より望ましくは先端部における周面については、絶縁材による被膜を設けることが望ましい。ノズル 3051 を絶縁材から形成し又はその先端部表面に絶縁材被膜を形成することにより、溶液に対する吐出電圧印加時において、ノズル先端部から対向電極 3023 への電流のリークを効果的に抑制することが可能となるからである。
15

(対向電極)
対向電極 3023 は、ノズル 3051 の突出方向に垂直な対向面を備えており、かかる対向面に沿うように基材 3099 の支持を行う。ノズル 3051 の先端部から対向電極 3023 の対向面までの距離は、一例としては $100[\mu\text{m}]$ に設定される。

20 また、この対向電極 3023 は接地されているため、常時、接地電位を維持している。従って、パルス電圧の印加時にはノズル 3051 の先端部と対向面との間に生じる電界による静電力により吐出された液滴を対向電極 3023 側に誘導する。

なお、液体吐出装置 3100 は、ノズル 3051 の超微細化による当該ノズル 3051 の先端部での電界集中により電界強度を高めることで液滴の吐出を行うことから、対向電極 3023 による誘導がなくとも液滴の吐出を行うことは可能ではあるが、ノズル 25 3051 と対向電極 3023 との間での静電力による誘導が行われた方が望ましい。また、帯電した液滴の電荷を対向電極 3023 の接地により逃がすことも可能である。

(動作制御手段)

動作制御手段 3050 は、実際的には CPU、ROM、RAM 等を含む演算装置で構成

成される。上記動作制御手段 3050 は、バイアス電源 3030 による電圧の印加を連続的に行わせると共に、外部からの吐出指令の入力を受けると吐出電圧電源 3031 による駆動パルス電圧の印加を行わせる。

(液体吐出装置による微小液滴の吐出動作)

5 図 40、図 41A、図 41B、図 41C 及び図 41D を用いて液体吐出装置 3100 の吐出動作について説明する。

吸引ポンプ 3208 よりノズル内流路 3052 には溶液が供給された状態にあり、かかる状態でバイアス電源 3030 により吐出電極 3058 を介してバイアス電圧が溶液に印加されている (図 41A を参照。)。かかる状態で、溶液は帯電すると共に、ノズル 10 3051 の先端部において溶液による凹状に窪んだメニスカスが形成される (図 41B を参照。)。

そして、動作制御手段 3050 から吐出電圧源 3031 に吐出指令信号が入力され、吐出電圧電源 3031 により吐出パルス電圧が印加されると (図 41C を参照。)、ノズル 3051 の先端部では集中された電界の電界強度による静電力により溶液がノズル 3 15 051 の先端側に誘導され、外部に突出した凸状メニスカスが形成されると共に、かかる凸状メニスカスの頂点により電界が集中し、ついには溶液の表面張力に抗して微小液滴が対向電極側に吐出される (図 41D を参照。)。

上記液体吐出装置 3100 は、従来にない微小径のノズル 3051 により液滴の吐出を行うので、ノズル内流路 3052 内で帯電した状態の溶液により電界が集中され、電界強度が高められる。このため、従来のように電界の集中化が行われない構造のノズル 20 (例えば内径 100 [μm]) では吐出に要する電圧が高くなり過ぎて事实上吐出不可能とされ 25 ていた微細径でのノズルによる溶液の吐出を従来よりも低電圧で行うことを可能としている。

そして、微細径であるがために、ノズルコンダクタンスの低さによりその単位時間あたりの吐出流量を低減する制御を容易に行うことができると共に、パルス幅を狭めることなく十分に小さな液滴径 (上記各条件によれば 0.8 [μm]) による溶液の吐出を実現している。

さらに、吐出される液滴は帯電されているので、微小の液滴であっても蒸気圧が低減され、蒸発を抑制することから液滴の質量の損失を低減し、飛翔の安定化を図り、液滴

の着弾精度の低下を防止する。

(洗浄装置)

次に、図39及び図41を用いて洗浄装置3200について説明する。

洗浄装置3200は、洗浄液収納部3201と、第1の供給路3002と、第2の供給路3203と、上流側ポンプ3204と、開閉弁3205と、キャップ部材3206

5 と、連結管3207と、吸引ポンプ3208と、三方切替弁3209と、を備えている。と、連結管3207と、吸引ポンプ3208と、三方切替弁3209と、を備えている。洗浄液収納部3201は、ノズル3051及び供給路3060を洗浄する洗浄液を収納する。

第1の供給路3202は、一端部が洗浄液収納部3201に連通され他端部がキャップ部材3206に接続されており、キャップ部材3206まで洗浄液収納部3201内

10 10と、第1の供給路3202の途中には、上の洗浄液を供給する流路を構成している。また、第1の供給路3202の途中には、上流側ポンプ3204と開閉弁3205とが設けられている。

上流側ポンプ3204は、第1の供給路3202の洗浄液の供給方向に沿って開閉弁3205よりも上流側となる位置に設けられており、洗浄液をキャップ部材3206に供給するための吸引力を発生する。

開閉弁3205は、洗浄液収納部3201とキャップ部材3206との間の開通と不開通とを切り替え可能となっている。

キャップ部材3206は、ノズル3051の外形形状に応じて形成された凹部3042bと、凹部3042bの周囲に形成されたパッキング3042aとを備えている。

20 凹部3042bは、そのノズル3051の外面3051aに対向する面に噴射孔（図示略）を所定数備えている。これら噴射孔は、第1の供給路3202と連通しており、第1の供給路3202を介して供給される洗浄液をノズル3051の外面3051aに噴射可能となっている。すなわち、キャップ部材3206は、ノズル外面3051aに向けて洗浄液を噴射可能な噴射孔を有するヘッド部を構成している。

25 また、凹部3042bの最深部には、連結管3207に連なる吸引孔3042cが形成されている。

従って、凹部3042bにノズル3051を挿入させた状態でノズルプレート3056にキャップ部材3206を装着すると、外部に対しては高い気密性を発揮し、ノズル3051内の空気を効果的に吸引することが可能である。さらに、ノズル外面3051

α への洗浄液の噴射、並びに噴射された洗浄液の吸引ポンプ3208による吸引(後述)を单一のキャップ部材3206を介して行える。

吸引ポンプ3208は、連通管3207の途中に設けられており、溶液及び洗浄液を吸引するための吸引力を発生する。すなわち、吸引ポンプ3208は、ノズル3051内及び供給路3060内の洗浄時に吸引動作を行うことより、洗浄液収納部3201から洗浄液を吸引して洗浄液をノズル3051内及び供給路3060内に流通させる洗浄液流通手段として機能するとともに、ノズル3051への溶液の供給時に吸引動作を行うことより、溶液収納部3061から溶液を吸引して溶液を供給方向 α に沿ってノズル3051へと供給する溶液供給手段としても機能する。

なお、吸引ポンプ3208により吸引された溶液又は洗浄液は、連結管3207の吸引孔3042cと反対側となる端部より矢印 β 方向に沿って外部に排出される。

第2の供給路3203は、一端部が洗浄液収納部3201に連通され他端部が三方切替弁3209に接続され、三方切替弁3209まで洗浄液収納部3201内の洗浄液を供給する流路を構成している。

三方切替弁3209は、洗浄液収納部3201とノズル3051との間の開通と不通とを切り替え可能で、且つ溶液収納部3061とノズル3051との間の開通と不通とを切り替え可能となっている。すなわち、三方切替弁3209は、供給路3060内及びノズル3051内への洗浄液の流通時には、洗浄液収納部3201とノズル3051との間を開通状態とし、ノズル3051への溶液の供給時には、溶液収納部3061とノズル3051との間を開通状態とする。これにより、单一の吸引ポンプ3208によるノズル3051への溶液の供給とノズル3051内及び供給路3060内への洗浄液の流通との切り替えを簡便に行える。

(振動発生装置)

次に、振動発生装置3300について説明する。

振動発生装置3300は、溶液収納部3061に近接して設けられており、例えば図39に示すように溶液収納部3061の下側に配設されている。そして、振動発生装置3300は、超音波を溶液収納部3061内の溶液に対して照射することにより、溶液に対し振動を付与して溶液に含有される微細粒子を分散させた状態とする。

(液体吐出装置のメンテナンス)

次に、洗浄装置3200及び振動発生装置3300による液体吐出装置3100のメンテナンスについて説明する。

ここで、液体吐出装置3100のメンテナンスは、ノズル3051からの溶液の吐出停止時、特に溶液の吐出を長時間行わない時に実行されることで溶液の吐出状態を改善するようになっている。また、上記メンテナンスは、ノズル3051に目詰まりが生じて溶液の吐出が好適に行われなくなった際に実行されても良いし、液体吐出装置3100が製造されて未だ使用開始前の状態にある際に実行されても良い。

液体吐出装置3100のメンテナンスとして、具体的には、ノズル3051内及び供給路3060内の洗浄と、ノズル外面3051aの洗浄と、溶液中の微細粒子の振動の

10 3つが挙げられる。

(ノズル内及び供給路内の洗浄)

以下、ノズル3051内及び供給路3060内の洗浄について説明する。

ノズル3051内及び供給路3060内の洗浄を行う場合には、先ず三方切替弁3209によって洗浄液収納部3201とノズル3051との間を開通状態とする。さらに、

15 キャップ部材3206をノズル3051に装着することでノズル3051の外面3051aをキャップ部材3206で覆った状態とする。

次に、吸引ポンプ3208を作動させることで、キャップ部材3206を介しノズル3051内を吸引することによって、供給路3060内及びノズル3051内に存する溶液を吸引するとともに、洗浄液収納部3201内の洗浄液を吸引して供給路3060

20 内及びノズル3051内に溶液の供給方向 α と同方向となるように洗浄液を流通させる。これにより、供給路3060内又はノズル3051内に存する溶液中の微細粒子の凝集体並びにゴミや溶液中の固形分などの不純物等は溶液とともに連通管3207から外部に排出されるとともに、供給路3060内及びノズル3051内は溶液に替わって洗浄液で充たされることとなる。このとき、供給路3060内又はノズル3051内にて溶液が固化することで供給路3060の内面又はノズル3051内に固着物が生じていて

25 も、前記固着物は洗浄液による洗浄効果によって取り除かれることとなる。

ここで、供給路3060内及びノズル3051内への洗浄液の流通を、吸引ポンプ3208を常時作動させることで連続的に行なうようにしても良い（この状態を、以下「流通状態」という。）し、所定のタイミングで吸引ポンプ3208の作動を停止させること

で供給路3060内及びノズル3051内に洗浄液が充填された状態(以下、「充填状態」としても良い。例えば、充填状態とすることによって、供給路3060内及びノズル3051内に洗浄液を滞留させた状態とすることができ、微細粒子の凝集体や不純物等に対して洗浄液が作用する時間を十分に確保できる。これにより、供給路3060の内面又はノズル3051内に存する固着物に対しても、洗浄液を常時流通させた場合に比べて大量に使用することなく、洗浄液を効果的に作用させることができる。

5 なお、充填状態は、液体吐出装置3100による溶液の吐出が再開されるまで所定の期間続行しても良いし、所定のタイミングで流通状態に切り替えられることにより、流通状態と充填状態とを交互に繰り返すようにしても良い。これにより、流通状態における洗浄液の流れによる固着物の外部への押し出しと、充填状態における洗浄液の滞留による固着物に対しての洗浄作用とを繰り返し実行できるので、供給路3060内及びノズル3051内の洗浄を効果的に行うことが可能となる。

10 このように、ノズル3051内及び供給路3060を洗浄できるので、ノズル3051が超微細径のノズル3051であっても、溶液の吐出時におけるノズル3051の目詰まりが発生しにくくなり、ノズル3051の目詰まりを防止できる。

15 なお、供給路3060内の洗浄を目的とする場合には、三方切替弁3209は供給管3062のできる限り溶液収納部3061側となる位置に設けられることが好ましい。すなわち、三方切替弁3209を供給管3062のノズル3051側となる位置に備える場合に比べて、供給管3062内により広い領域に洗浄液を流通させて洗浄することができるためである。

(ノズル外面の洗浄)

以下、ノズル外面3051aの洗浄について説明する。

20 ノズル3051の外面3051aの洗浄は、上記したノズル3051内及び供給路3060内の洗浄の後に行われる。すなわち、キャップ部材3206がノズル3051に装着された状態で、三方切替弁3209によって洗浄液収納部3201とノズル3051との間を不通状態とするとともに、開閉弁3205によってキャップ部材3206と洗浄液収納部3201との間を開通状態とする。

25 次に、上流側ポンプ3204を作動させることにより、第1の供給路3202を介して洗浄液収納部3201内の洗浄液を吸引し、キャップ部材3206の噴射孔からノズ

ル3051の外面3051aに向けて洗浄液を噴射するとともに、吸引ポンプ3208を作動させることにより、噴射孔から噴射されることで凹部3042b内に貯留される洗浄液を吸引孔3042cを介して吸引する。これによって、ノズル3051の外面3051a、特にノズル3051から溶液の吐出を繰り返すことによりノズル3051の5溶液吐出口3051b(図2参照)にて固着した状態となっている固着物に対して洗浄液を作用させることができるので、洗浄液の洗浄効果によって前記固着物を除去して、ノズル3051の外面3051aを洗浄することができる。

このように、目詰まりが発生しやすいノズル3051の先端部の固着物を、キャップ部材3206からノズル穴に向けて噴射された洗浄液によって洗浄除去し、続いて、吸引10ポンプ3208による吸引動作によってノズル3051内部及び吐出溶液の供給路をスムーズに洗浄することができる。

ここで、ノズル3051の外面3051aの洗浄は、ノズル3051内及び供給路3060内への洗浄液の流通による洗浄とともに実行されても良く、これによって、ノズル3051の目詰まりを防止するまでのメンテナンス時の作業効率を高めることができ15なる。

また、ノズル3051の外面に噴射される洗浄液は、突出型のノズル形状においては少なくともノズル先端面に対して、略垂直に噴射することが重要であり、またその流速も速い方が好ましい。

(溶液中の微細粒子の振動)

20 以下、溶液中の微細粒子の振動について説明する。

溶液中の微細粒子の振動を行う場合には、振動発生装置3300を作動させることで、超音波を溶液収納部3061内の溶液に対して照射する。これにより、溶液に対し振動を付与して溶液に含有される微細粒子を分散させて、溶液中における微細粒子の密度は偏りがない状態とされる。すなわち、例えば溶液中に微細粒子の凝集体が形成されても、超音波の照射により前記凝集体は粉碎されるので、溶液中の微細粒子の密度に偏りがなくなる。

このように、溶液中の微細粒子が凝集することで形成される微細粒子の凝集体を生じにくくなり、溶液が溶液収納部3061からノズル3051に供給される際ににおいて、ノズル3051に前記凝集体が詰まる確率を低減するとともに、ノズル3051又は

供給路3060に微細粒子の凝集体が固着する確率を低減できる。

また、溶液収納部3061の外側から超音波を照射することにより、溶液に接触せずに溶液に対して振動を付与することができ、溶液中における微細粒子の分散を好適に行える。従い、溶液中の微細粒子の分散にかかる作業効率を高めることができる。

5 なお、溶液中の微細粒子の振動は、所定のタイミングで行われても良いし、ノズル3051への溶液の供給時に常に行われても良い。さらに、ノズル3051への溶液の供給が行われていない状態、特にノズル3051内及び供給路3060内の洗浄又はノズル外面3051aの洗浄が行われている際に、溶液中の微細粒子の振動を行うようにして10も良い。すなわち、ノズル3051内及び供給路3060内の洗浄又はノズル外面3051aの洗浄の終了後、即座に溶液の吐出が行われる場合において、溶液中の微細粒子の振動を予め行っておくことにより、微細粒子の凝集体が存在していない溶液をノズル3051まで効率的に供給できる。

また、本発明は、上記実施の形態に限定されることなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において、種々の改良並びに設計の変更を行っても良い。

15 例えば、第1の供給路3202や供給管3062内の洗浄液に対して所定の振動発生手段によりメガヘルツの高周波の振動を加えてから、ノズル3051の外面又は供給路3060及びノズル3051内に洗浄液を供給するような構成とすることにより、加速させられた水粒子によって、通常の流水洗浄液では除去が困難なサブミクロンの微粒子の洗浄除去も容易に行うことができる。

20 加えて、上記実施の形態では、ノズル3051内及び供給路3060内を洗浄液で洗浄するようにしたが、これに限られるものではなく、少なくともノズル3051内に洗浄液を流通させて洗浄を行うことによりノズル3051の目詰まりを防止することができる。すなわち、洗浄液収納部3201内に収納されている洗浄液を、供給路3060を介在させずに直接ノズル3051内に導入して流通させるようにしても良い。

25 さらに、ノズル外面3051aの洗浄時に、上流側ポンプ3204の作動により洗浄液をキャップ部材3206まで供給するようにしたが、これに限られるものではない。例えば、上流側ポンプ3204を備えずに、吸引ポンプ3208のみによってノズル外面3051aへの洗浄液の噴射と、噴射された洗浄液の吸引とを行うようにしても良い。これにより、洗浄装置3200の構成を簡略化できるので、洗浄装置3200による洗

淨にかかる動作を簡便に行うことが可能となる。

〔液体吐出装置による液体の吐出の理論説明〕

以下に、上記各実施形態における液体吐出の理論説明及びこれに基づく基本例の説明

を行う。なお、以下に説明する理論及び基本例におけるノズルの構造、各部の素材及び

5 吐出液体の特性、ノズル周囲に付加する構成、吐出動作に関する制御条件等全ての内容

は、可能な限り上述した各実施形態中に適用してもよいことはいうまでもない。

(印加電圧低下および微少液滴量の安定吐出実現の方策)

従前は以下の条件式により定まる範囲を超えて液滴の吐出は不可能と考えられていた。

従前は以下の条件式により定まる範囲を超えて液滴の吐出は不可能と考えられていた。

$$d < \frac{\lambda_c}{2} \quad (4)$$

10

ここで、 λ_c は静電吸引力によりノズル先端部からの液滴の吐出を可能とするための溶
液液面における成長波長 [m] であり、 $\lambda_c = 2\pi \gamma h^2 / \epsilon_0 V^2$ で求められる。

$$d < \frac{\pi \gamma h^2}{\epsilon_0 V^2} \quad (5)$$

$$V < h \sqrt{\frac{\pi \gamma}{\epsilon_0 d}} \quad (6)$$

15

本発明を適用した各実施形態では、静電吸引型インクジェット方式において果たすノ
ズルの役割を再考察し、従来吐出不可能として試みられていなかった領域において、マ
クスウェル力などを利用することで、微小液滴を形成することができる。

20 このような駆動電圧低下および微量吐出実現の方策のための吐出条件等を近似的に
表す式を導出したので以下に述べる。

以下の説明は、上記各実施形態で説明した液体吐出装置に適用可能である。

いま、内部 d のノズルに導電性溶液を注入し、基材としての無限平板導体から h の高

さに垂直に位置させたと仮定する。この様子を図4-2に示す。このとき、ノズル先端部に誘起される電荷は、ノズル先端の半球部に集中すると仮定し、以下の式で近似的に表される。

$$Q = 2\pi\epsilon_0\alpha Vd \quad (7)$$

5

ここで、 Q ：ノズル先端部に誘起される電荷 [C]、 ϵ_0 ：真空の誘電率 [F/m]、 ϵ ：基材の誘電率 [F/m]、 h ：ノズル-基材間距離 [m]、 r ：ノズル内部の直径の半径 [m]、 V ：ノズルに印加する総電圧 [V] である。 α ：ノズル形状などに依存する比例定数で、1~1.5程度の値を取り、特に $d \ll h$ のときほぼ1程度となる。

10 また、基材としての基板が導体基板の場合、基板内の対称位置に反対の符号を持つ鏡像電荷 Q' が誘導されると考えられる。基板が絶縁体の場合は、誘電率によって定まる対称位置に同様に反対符号の映像電荷 Q' が誘導される。

ところで、ノズル先端部に於ける凸状メニスカスの先端部の電界強度 E_{loc} [V/m] は、凸状メニスカス先端部の曲率半径を R [m] と仮定すると、

$$E_{loc} = \frac{V}{kR} \quad (8)$$

15

で与えられる。ここで k ：比例定数で、ノズル形状などにより異なるが、1.5~8.5程度の値をとり、多くの場合5程度と考えられる。(P. J. Birdseye and D. A. Smith, *Surface Science*, 23 (1970) 198~210)。

20 今簡単のため、 $d/2 = R$ とする。これは、ノズル先端部に表面張力で導電性溶液がノズルの半径と同じ半径を持つ半球形状に盛り上がっている状態に相当する。ノズル先端の液体に働く圧力のバランスを考える。まず、静電的な圧力は、ノズル先端部の液面積を S [m²] とすると、

$$P_e = \frac{Q}{S} E_{loc} \approx \frac{Q}{\pi d^2/2} E_{loc} \quad (9)$$

(7)、(8)、(9) 式より $\alpha = 1$ とおいて、

$$P_e = \frac{2\epsilon_0 V}{d/2} \cdot \frac{V}{k \cdot d/2} = \frac{8\epsilon_0 V^2}{k \cdot d^2} \quad (10)$$

5 と表される。

一方、ノズル先端部に於ける液体の表面張力を P_s とすると、

$$P_s = \frac{4\gamma}{d} \quad (11)$$

ここで、 γ : 表面張力 [N/m]、である。

10 静電的な力により流体の吐出が起こる条件は、静電的な力が表面張力を上回る条件なので、

$$P_e > P_s \quad (12)$$

15 となる。十分に小さいノズル径をもちいることで、静電的な圧力が、表面張力を上回らせる事が可能である。この関係式より、V と d の関係式を求める、

$$V > \sqrt{\frac{\gamma kd}{2\epsilon_0}} \quad (13)$$

が吐出の最低電圧を与える。すなわち、式 (6) および式 (13) より、

$$h \sqrt{\frac{\gamma \pi}{\epsilon_0 d}} > V > \sqrt{\frac{\gamma kd}{2\epsilon_0}} \quad (1)$$

、本発明の実施形態における動作電圧となる。

ある半径 d のノズルに対し、吐出限界電圧 V_c の依存性を前述した図9に示す。この図より、微小ノズルによる電界の集中効果を考慮すると、吐出開始電圧は、ノズル径の減少に伴い低下する事が明らかになった。

5 減少に伴い低下する事が明らかになった。

従来の電界に対する考え方、すなわちノズルに印加する電圧と対向電極間の距離によって定義される電界のみを考慮した場合では、微小ノズルになるに従い、吐出に必要な電圧は増加する。一方、局所電界強度に注目すれば、微小ノズル化により吐出電圧の低下が可能となる。

10 静電吸引による吐出は、ノズル端部における液体（溶液）の帶電が基本である。帶電の速度は誘電緩和によって決まる時定数程度と考えられる。

$$\tau = \frac{\varepsilon}{\sigma} \quad (2)$$

溶液の誘電率 ϵ を 10 F/m 、溶液導電率 σ を 10^{-6} S/m を仮定すると、 $\tau = 1$ 。
 15 $8.54 \times 10^{-6} \text{ sec}$ となる。あるいは、臨界周波数を $f_c [\text{Hz}]$ とすると、

$$f_c = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (14)$$

20 となる。この f 。よりも早い周波数の電界の変化に対しては、応答できず吐出は不可能となる。上記の例について見積もると、周波数としては 10 kHz 程度となると考えられる。上記の例について見積もると、周波数としては 10 kHz 程度となる。このとき、ノズル半径 $2\text{ }\mu\text{m}$ 、電圧 500 V 弱の場合、ノズル内流量 G は $10^{-13}\text{ m}^3/\text{s}$ と見積もることができるが、上記の例の液体の場合、 10 kHz での吐出が可能な 1 f l (フェムトリットル、 $1\text{ f l} = 10^{-16}\text{ l}$) 程度の、1 周期での最小吐出量は 10 f l (フェムトリットル、 $1\text{ f l} = 10^{-16}\text{ l}$) 程度を達成できる。

なお、上記各実施形態においては、図23に示したようにノズル先端部に於ける電界の集中効果と、対向基板に誘起される鏡像力の作用を特徴とする。このため、先行技術

のように基板または基板支持体を導電性にすることや、これら基板または基板支持体への電圧の印加は必ずしも必要はない。すなわち、基板として絶縁性のガラス基板、ポリイミドなどのプラスチック基板、セラミックス基板、半導体基板などを用いることが可能である。

5 また、上記各実施形態において電極への印加電圧はプラス、マイナスのどちらでも良い。

さらに、ノズルと基材との距離は、 $500[\mu\text{m}]$ 以下に保つことにより、溶液の吐出を容易にできる。また、ノズル位置検出によるフィードバック制御を行い、ノズルを基材に対し一定に保つようにすることが望ましい。

10 また、基材を、導電性または絶縁性の基材ホルダーに載置して保持するようにしても良い。

図43は、本発明を適用した他の基本例の一例としての液体吐出装置のノズル部分の側面断面図を示したものである。ノズル1の側面部には電極15が設けられており、ノズル内溶液3との間に制御された電圧が印加される。この電極15の目的は、ノズル

15 Electrowetting効果を制御するための電極である。十分な電場がノズルを構成する絶縁体内にかかる場合この電極がなくともElectrowetting効果は起こると期待される。しかし、本基本例では、より積極的にこの電極を用いて制御することで、吐出制御の役割も果たすようにしたものである。ノズル1を絶縁体で構成し、先端部におけるノズル管が $1\mu\text{m}$ 、ノズル内径が $2\mu\text{m}$ 、印加電圧が 300V の場合、約30気圧のElectrowetting効果になる。

20 この圧力は、吐出のためには、不十分であるが溶液のノズル先端部への供給の点からは意味があり、この制御電極により吐出の制御が可能と考えられる。

前述した図9は、本発明を適用した実施形態における吐出開始電圧のノズル径依存性を示したものである。液体吐出装置のノズルとして、図11に示した液体吐出ヘッド1を示したもの、図23に示すもの、図31に示すもの、図40に示すものを用いた。0.0に示すもの、図23に示すもの、図31に示すもの、図40に示すものを用いた。25 微小ノズルになるに従い吐出開始電圧が低下し、従来より低電圧で吐出可能なことが明らかになった。

上記各実施形態において、溶液吐出の条件は、ノズル基板間距離(h)、印加電圧の振幅(V)、印加電圧振動数(f)のそれぞれの関数になり、それぞれにある一定の条件を満たすことが吐出条件として必要になる。逆にどれか一つの条件を満たさない場合他のパ

ラメーカーを変更する必要がある。

この様子を図4-4を用いて説明する。

まず吐出のためには、それ以上の電界でないと吐出しないというある一定の臨界電界

Ec が存在する。この臨界電界は、ノズル径、溶液の表面張力、粘性などによって変わつ

5

てくる値で、Ec 以下での吐出は困難である。臨界電界 Ec 以上すなわち吐出可能電界強

度において、ノズル基板間距離(h)と印加電圧の振幅(V)の間には、おおむね比例の関係

が生じ、ノズル基材間距離を縮めた場合、臨界印加電圧Vを小さくする事が出来る。

10

逆に、ノズル基材間距離hを極端に離し、印加電圧Vを大きくした場合、仮に同じ

電界強度を保ったとしても、コロナ放電による作用などによって、流体液滴の破裂すな

10

わちバーストが生じてしまう。

産業上の利用可能性

本発明によれば、感光性樹脂層を露光・現像するだけでノズルを形成するので、ノズ

ル形状への柔軟性、多数のノズルを有したラインヘッドへの対応性、製造コストにおい

15

て有利にことができる。

また、複数のノズル形状を形成し、それぞれのノズル内流路を電極に導いているため、

それぞれのノズル内流路に供給された溶液に電極を通じて吐出電圧を印加することができる。電極に吐出電圧が印加されることで、ノズル形状の先端部から液滴が吐出され、

20

基材に着弾した液滴がドットとなるパターンが基材に形成される。このようなノズル形

状が基板上に複数形成されているため、パターンを速く形成することができる。

かかる場合、ノズルの先端部に対向する対向電極がなくとも液滴の吐出を行うことが

可能である。例えば、対向電極が存在しない状態で、ノズル先端部に対向させて基材を

配置した場合、当該基材が導体である場合には、基材の受け面を基準としてノズル先端

部の面对称となる位置に逆極性の鏡像電荷が誘導され、基材が絶縁体である場合には、

25

基材の受け面を基準として基材の誘電率により定まる対称位置に逆極性の映像電荷が誘

導される。そして、ノズル先端部に誘起される電荷と鏡像電荷又は映像電荷間での静電

力により液滴の飛翔が行われる。

また、それぞれのノズル形状の先端部においてノズル内流路の溶液が先端部から凸状

に盛り上げているため、電極に印加する電圧が低い場合であっても溶液の凸状の部分に

に盛り上げているため、電極に印加する電圧が低い場合であっても溶液の凸状の部分に

おいて電界が集中し、電界強度が非常に高めている。そのため、電極に印加する電圧が低くとも、液滴がノズル形状の先端部から吐出する。

更に、本発明によれば、液面がノズル内にあるので、溶液がノズル吐出口付近に付着することを抑え、溶液の乾燥を防ぐことができる。また、溶液内の帶電成分を均一に拡散した状態に保つことができるので、帶電成分が凝集することを抑えることができ、溶液を絶えず動かすことができる。さらに、吐出開始電圧より小さい電圧範囲で振幅する繰り返し電圧を印加するので、液滴を吐出させない状態で、溶液中の帶電成分を攪拌させることができ、帶電成分が凝集することを抑えることができ、溶液を絶えず動かすことができる。以上により、溶液がノズルに固着することを防ぐことができ、ノズルの目詰まりを防止することができる。

更に、本発明によれば、撥水性の高い膜がノズルの吐出口を囲むように成膜されているので、溶液が膜の内径より外側にぬれ拡がり難いという効果を奏する。また、ノズルがフッ素含有感光性樹脂により形成されているので、溶液がぬれ拡がり難いという効果を奏する。溶液とノズルの吐出口の周囲の素材との接触角が45度以上、更には90度を奏する。溶液とノズルの吐出口の周囲にぬれ拡がり難い以上、更には130度以上であるので、溶液がノズルの吐出口の周囲にぬれ拡がり難いという効果を奏する。以上により、ノズル先端部において、凸状メニスカスの曲率をより高いレベルにまで大きくすることができ、メニスカスの頂点に電界をより高い集中度で集中させることができる。その結果、液滴の微小化を図ることができる。また、微小径のメニスカスを形成することができるため、メニスカスの頂点に電界が集中し易く、吐出電圧を低電圧化することができる。

更に、本発明によれば、ノズル内又はノズル内及び供給路内に洗浄液が流通されるので、例えば、ノズル内や供給路内に存する微細粒子の凝集体を外部に排出して、ノズル内や供給路内を洗浄できる。また、微細粒子の凝集体が供給路内面やノズル内に固着した状態であっても、流通された洗浄液の洗浄効果によって凝集体を供給路内面から取り除くことで、供給路内面及びノズル内を洗浄できる。さらに、例えば、ノズル内や供給路内に存在するゴミや溶液が固化することで生じる固形分等の不純物等も、洗浄液によって取り除くことができる。以上のように、ノズル内や供給路内を洗浄できるので、ノズル径が30μm以下のノズルであっても、溶液の吐出時におけるノズルの目詰まりが発生しにくくなり、ノズルの目詰まりを防止できる。

更に、本発明によれば、ノズルを従来にない超微細径とすることでノズル先端部に電界を集中させて電界強度を高めることができる。この場合、ノズルの先端部に對向する対向電極がなくとも液滴の吐出を行うことが可能である。ノズル先端部に誘起される電荷と基材側の鏡像電荷又は映像電荷間での静電力により液滴の飛翔が行われる。

5 従って、基材が導電体であっても絶縁体であっても良好に液滴の吐出を行うことが可能となる。また、対向電極の存在を不要とすることが可能となる。さらに、これにより、装置構成における備品点数の低減を図ることが可能となる。よって、本発明を業務用インクジェットシステムに適用した場合、システム全体の生産性の向上に貢献し、コスト低減をも図ることが可能となる。

10 また、吐出電圧印加手段により電圧を印加するので、簡単な構造で溶液に電圧を印加することができる。また、ノズルの内側面を絶縁化した部分の外側に設けられた流動供給用電極による印加電圧と吐出電圧印加手段による印加電圧とに電位差を設けることで、エレクトロウェッティング効果を得ることを可能とし、ノズル内のぬれ性の向上により、超微細径のノズルに対して溶液供給の円滑化を図ることができる。

15 また、ノズルをより微細径とすることにより、ノズル先端部に電界をより集中させることができ。その結果、形成される液滴を微小で且つ形状の安定化したものとすることができると共に、総印加電圧を低減することができる。

請求の範囲

1. ノズル先端から溶液を液滴として吐出する複数のノズルを有する静電吸引型液体吐出ヘッドを製造する製造方法において、
 - 5 吐出電圧を印加するための複数の吐出電極を基板上に形成し、前記複数の吐出電極全体を被覆するようにして前記基板上に感光性樹脂層を形成し、前記感光性樹脂層を露光・現像することによって、前記感光性樹脂層をそれぞれの前記吐出電極に対応させて前記基板に対して立設するとともにノズル径が $3 \mu\text{m}$ 以下のノズル形状に形成するとともに、それぞれの前記ノズル内に当該ノズルの先端部から当該吐出電極まで通ずるようノズル内流路を形成し、前記複数ノズルに対応した溶液供給チャネルと接合する静電吸引型液体吐出ヘッドの製造方法。
 - 10 2. 少なくともそれぞれの前記溶液供給チャネルの内面を絶縁性とともに、ノズル先端部の溶液のメニスカス位置制御用の制御電極を前記溶液供給チャネルに設ける請求の範囲第1項に記載の静電吸引型液体吐出ヘッドの製造方法。
 - 15 3. 前記溶液供給チャネルが圧電材料で形成されている請求の範囲第2項に記載の静電吸引型液体吐出ヘッドの製造方法。
 4. 前記ノズルのノズル径を $20 \mu\text{m}$ 未満にする請求の範囲第1～3項のいずれか1項に記載の静電吸引型液体吐出ヘッドの製造方法。
 5. 前記ノズルのノズル径を $10 \mu\text{m}$ 以下にする請求の範囲第4項に記載の静電吸引型液体吐出ヘッドの製造方法。
 - 20 6. 前記ノズルのノズル径を $8 \mu\text{m}$ 以下にする請求の範囲第5項に記載の静電吸引型液体吐出ヘッドの製造方法。
 7. 前記ノズルのノズル径を $4 \mu\text{m}$ 以下にする請求の範囲第6項に記載の静電吸引型液体吐出ヘッドの製造方法。
 - 25 8. 前記感光性樹脂層をフッ素含有樹脂とする請求の範囲第1～7項のいずれか1項に記載の静電吸引型液体吐出ヘッドの製造方法。
 9. 請求の範囲第1～8項のいずれか1項に記載された静電吸引型液体吐出ヘッドの製造方法によって製造された静電吸引型液体吐出ヘッドを駆動する駆動方法であって、それぞれの前記ノズルの先端部を基材に対向させ、それぞれの前記溶液供給チャネル

に帶電可能な溶液を供給し、前記複数の吐出電極個別に吐出電圧を印加する静電吸引型液体吐出ヘッドの駆動方法。

10. それぞれの前記ノズル内流路の溶液が当該ノズルの先端部から凸状に盛り上がった状態を形成する請求の範囲第9項に記載の静電吸引型液体吐出ヘッドの駆動方法。

5 11. それぞれの前記ノズル内流路の溶液が当該ノズルの先端部から凸状に盛り上がった状態を形成した時に当該吐出電極に吐出電圧を印加する請求の範囲第10項に記載の静電吸引型液体吐出ヘッドの駆動方法。

12. 請求の範囲第1～8項のいずれか1項に記載された静電吸引型液体吐出ヘッドの製造方法によって製造された静電吸引型液体吐出ヘッドを備え、それぞれの前記ノズル

10 の先端部が基材に対向して配置可能な静電吸引型液体吐出装置であって、それぞれの前記ノズル内流路に帶電可能な溶液を供給する溶液供給手段と、前記複数の吐出電極個別に吐出電圧を印加する吐出電圧印加手段と、を更に備える静電吸引型液体吐出装置。

13. それぞれの前記ノズル内流路の溶液が当該ノズルの先端部から凸状に盛り上がった状態を形成する凸状メニスカス形成手段を、更に備える請求の範囲第12項に記載の静電吸引型液体吐出装置。

14. 前記吐出電圧印加手段は、前記凸状メニスカス形成手段がそれぞれの前記ノズル内流路の溶液が当該ノズルの先端部から凸状に盛り上がった状態を形成した時に当該吐出電極に吐出電圧を印加する請求の範囲第13項に記載の静電吸引型液体吐出装置。

20 15. 前記凸状メニスカス形成手段は、それぞれの前記ノズルに対応して設けられた圧電素子を有し、それぞれの前記圧電素子は変形によって当該ノズル内流路の溶液の圧力を変化させる請求の範囲第13又は14項に記載の静電吸引型液体吐出装置。

16. ノズル先端から溶液を液滴として吐出する複数のノズルを有するノズルプレートを製造する製造方法において、

25 吐出電圧を印加するための複数の吐出電極を基板上に形成し、前記複数の吐出電極全体を被覆するようにして前記基板上に感光性樹脂層を形成し、前記感光性樹脂層を露光・現像することによって、前記感光性樹脂層をそれぞれの前記吐出電極に対応させて前記基板に対して立設するとともにノズル径が30μm以下のノズル形状に形成するとともに、それぞれの前記ノズル内に当該ノズルの先端部から当該吐出電極まで通ずるよ

うにノズル内流路を形成するノズルプレートの製造方法。

17. 前記ノズルのノズル径を $20 \mu\text{m}$ 未満にする請求の範囲第 16 項に記載のノズルプレートの製造方法。

18. 前記ノズルのノズル径を $10 \mu\text{m}$ 以下にする請求の範囲第 17 項に記載のノズルプレートの製造方法。

5 19. 前記ノズルのノズル径を $8 \mu\text{m}$ 以下にする請求の範囲第 18 項に記載のノズルプレートの製造方法。

20. 前記ノズルのノズル径を $4 \mu\text{m}$ 以下にする請求の範囲第 19 項に記載のノズルプレートの製造方法。

10 21. 前記感光性樹脂層をフッ素含有樹脂とする請求の範囲第 16 ~ 20 項のいずれか 1 項に記載のノズルプレートの製造方法。

22. 帯電した溶液の液滴の吐出を受ける受け面を有する基材にその先端部を対向させて配置されると共に当該先端部から前記液滴を吐出する、先端部の内径が $30 \mu\text{m}$ 以下のノズルと、

15 前記ノズル内の溶液に吐出電圧を印加する吐出電圧印加手段と、
このノズル内に溶液を供給することにより待機時に液面が前記ノズル内に位置するよう前記溶液の供給圧力を制御する溶液供給手段と、を備える液体吐出装置。

23. 待機時に、前記溶液中の帯電成分を攪拌させる電圧を前記溶液に印加する攪拌電圧印加手段を備える請求の範囲第 22 項に記載の液体吐出装置。

20 24. 前記吐出電圧印加手段と共通のハードウェアが、吐出開始電圧より小さい電圧範囲で振幅する繰り返し電圧を前記溶液に印加する動作を実行可能に構成されることにより、前記攪拌電圧印加手段が構成されてなる請求の範囲第 23 項に記載の液体吐出装置。

25 25. 少なくとも前記ノズルの流路の内側面を絶縁化すると共に、前記流路内の溶液の 2 ~ 24 項のいずれか 1 項に記載の液体吐出装置。

26. 前記ノズルの先端部の内径が $20 \mu\text{m}$ 未満である請求の範囲第 22 ~ 25 項のいずれか 1 項に記載の液体吐出装置。

27. 前記ノズルの先端部の内径が $10 \mu\text{m}$ 以下である請求の範囲第 26 項に記載の液体吐出装置。

28. 前記ノズルの先端部の内径が $8 \mu\text{m}$ 以下である請求の範囲第 27 項に記載の液体吐出装置。

29. 前記ノズルの先端部の内径が $4 \mu\text{m}$ 以下である請求の範囲第 28 項に記載の液体吐出装置。

5 30. 前記ノズルの吐出口の周縁部に前記ノズルの基材よりも撥水性の高い膜が成膜されている請求の範囲第 22 ~ 29 項のいずれか 1 項に記載の液体吐出装置。

31. 前記ノズルの内面に前記ノズルの基材よりも撥水性の高い膜が成膜された請求の範囲第 30 項に記載の液体吐出装置。

32. 前記ノズルがフッ素含有感光性樹脂から形成された請求の範囲第 22 ~ 29 項のいずれか 1 項に記載の液体吐出装置。

10 33. 帯電した溶液の液滴の吐出を受ける受け面を有する基材にその先端部を対向させて配置されると共に当該先端部から前記液滴を吐出する、先端部の内径が $30 \mu\text{m}$ 以下のノズルと、
このノズル内に溶液を供給する溶液供給手段と、
前記ノズル内の溶液に吐出電圧を印加する吐出電圧印加手段と、
前記ノズルの吐出口が開口する前記ノズルの端面上に成膜され、前記吐出口を囲む環状に形成され、ノズル基材よりも撥水性の高い膜と、を備え、
前記溶液の液面が前記膜の内径を直径とし、ノズル外に凸なメニスカス形状にある時に前記液滴を吐出する液体吐出装置。

20 34. 帯電した溶液の液滴の吐出を受ける受け面を有する基材にその先端部を対向させて配置されると共に当該先端部から前記液滴を吐出する、先端部の内径が $30 \mu\text{m}$ 以下のノズルと、
このノズル内に溶液を供給する溶液供給手段と、
前記ノズル内の溶液に吐出電圧を印加する吐出電圧印加手段と、
前記ノズルの吐出口が開口する前記ノズルの端面上に成膜され、前記吐出口を囲む環状に形成され、前記ノズルの内面よりも撥水性の高い膜と、を備え、
前記溶液の液面が前記膜の内径を直径とし、ノズル外に凸なメニスカス形状にある時に前記液滴を吐出する液体吐出装置。

25 35. 帯電した溶液の液滴の吐出を受ける受け面を有する基材にその先端部を対向させ

て配置されると共に当該先端部から前記液滴を吐出し、フッ素含有感光性樹脂から形成された、先端部の内径が30μm以下のノズルと、

このノズル内に溶液を供給する溶液供給手段と、

前記ノズル内の溶液に吐出電圧を印加する吐出電圧印加手段と、を備える液体吐出裝置。

5 置。

3 6. 帯電した溶液の液滴の吐出を受ける受け面を有する基材にその先端部を対向させて配置され、当該先端部に形成された吐出口から前記液滴を吐出し、前記溶液が前記吐出の出口の周囲の素材に対して45度以上の接触角となる、先端部の内径が30μm以下のノズルと、

10 このノズル内に溶液を供給する溶液供給手段と、前記ノズル内の溶液に吐出電圧を印加する吐出電圧印加手段と、を備える液体吐出裝置。

3 7. 帯電した溶液の液滴の吐出を受ける受け面を有する基材にその先端部を対向させて配置され、当該先端部に形成された吐出口から前記液滴を吐出し、前記溶液が前記吐出の出口の周囲の素材に対して90度以上の接触角となる、先端部の内径が30μm以下のノズルと、

このノズル内に溶液を供給する溶液供給手段と、

前記ノズル内の溶液に吐出電圧を印加する吐出電圧印加手段と、を備える液体吐出裝置。

20 3 8. 帯電した溶液の液滴の吐出を受ける受け面を有する基材にその先端部を対向させて配置され、当該先端部に形成された吐出口から前記液滴を吐出し、前記溶液が前記吐出の出口の周囲の素材に対して130度以上の接触角となる、先端部の内径が30μm以下のノズルと、

このノズル内に溶液を供給する溶液供給手段と、

25 前記ノズル内の溶液に吐出電圧を印加する吐出電圧印加手段と、を備える液体吐出裝置。

3 9. 前記ノズルの先端部の内径が20μm未満である請求の範囲第33～38項のいずれか1項に記載の液体吐出装置。

4 0. 前記ノズルの先端部の内径が10μm以下である請求の範囲第39項に記載の液

体吐出装置。

4 1. 前記ノズルの先端部の内径が $8 \mu\text{m}$ 以下である請求の範囲第 4 0 項に記載の液体吐出装置。

4 2. 前記ノズルの先端部の内径が $4 \mu\text{m}$ 以下である請求の範囲第 4 1 項に記載の液体吐出装置。

5 5. 吐出装置。

4 3. ノズル径が $30 \mu\text{m}$ (マイクロメートル) 以下のノズルと、前記ノズルまで溶液を導く供給路と、前記ノズル内の溶液に吐出電圧を印加する吐出電圧印加手段と、を備え、前記吐出電圧印加手段による前記吐出電圧の前記ノズル内の溶液への印加に基づき、前記ノズルの先端部から前記先端部に対向配置された基材に対して、帯電した溶液を液滴として吐出する液体吐出装置であって、

10 10. 前記ノズル内又は前記ノズル内及び前記供給路内に洗净液を流通し、前記ノズル又は前記ノズル及び前記供給路を洗净液で洗净する洗净装置を備える液体吐出装置。

4 4. 前記洗净装置が前記ノズルへの溶液の供給方向に沿って前記洗净液を流通する請求の範囲第 4 3 項に記載の液体吐出装置。

15 15. 前記洗净装置は、前記ノズルの外面を前記先端部側から覆うキャップ部材と、前記キャップ部材を介して前記ノズル内を吸引する吸引ポンプと、を備える請求の範囲第 4 4 項に記載の液体吐出装置。

4 6. 前記洗净装置は、前記ノズルの外面に向けて前記洗净液を噴射可能な噴射孔を有するヘッド部を備える請求の範囲第 4 3 ～ 4 5 項のいずれか 1 項に記載の液体吐出装置。

20 20. 前記キャップ部材に前記ノズルの外面に向けて前記洗净液を噴射可能な噴射孔が設けられ、

前記吸引ポンプが、前記噴射孔から前記外面に噴射された前記洗净液を吸引する請求の範囲第 4 5 項に記載の液体吐出装置。

4 8. 前記洗净液は、高周波の振動が加えられたものである請求の範囲第 4 3 ～ 4 7 項のいずれか 1 項に記載の液体吐出装置。

4 9. 前記供給路を介して前記ノズルに供給される溶液を収納する溶液収納部と、前記溶液収納部内に収納されている溶液に対し振動を付与することで、溶液に含有される微細粒子を分散させる振動発生装置と、を備える請求の範囲第 4 3 ～ 4 8 のいずれか 1 項に記載の液体吐出装置。

50. 前記振動発生器が付与する振動が超音波である請求の範囲第4～9項に記載の液体吐出装置。
51. 前記洗浄装置は、前記ノズルからの溶液の吐出停止時に、前記ノズル内又は前記ノズル内及び前記供給路内に前記洗浄液を充たした状態で、前記洗浄液の流通を停止可能な請求の範囲第4～3～5～0項のいずれか1項に記載の液体吐出装置。
52. 前記ノズル径が $20\text{ }\mu\text{m}$ 未満である請求の範囲第4～3～5～1のいずれか1項に記載の液体吐出装置。
53. 前記ノズル径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下である請求の範囲第5～2項に記載の液体吐出装置。
54. 前記ノズル径が $8\text{ }\mu\text{m}$ 以下である請求の範囲第5～3項に記載の液体吐出装置。
55. 前記ノズル径が $4\text{ }\mu\text{m}$ 以下である請求の範囲第5～4項に記載の液体吐出装置。

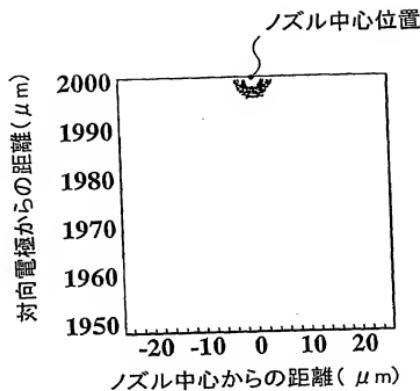
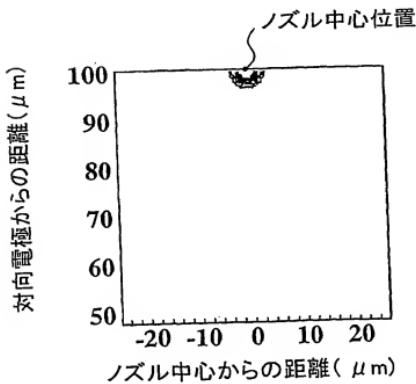
1/44
図1A

図1B



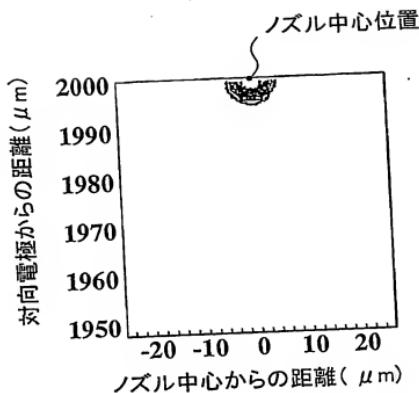
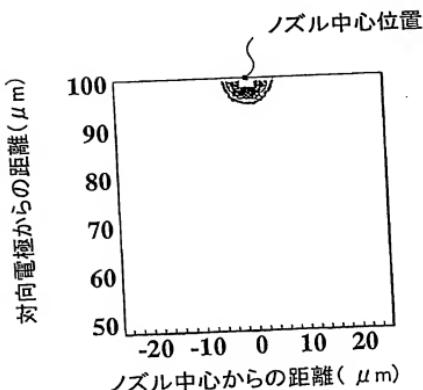
2/44
図2A

図2B



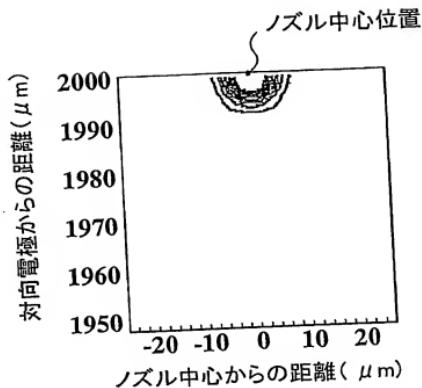
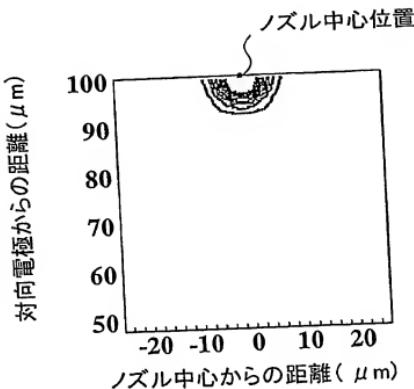
3/44
図3A

図3B



4/44

図4A

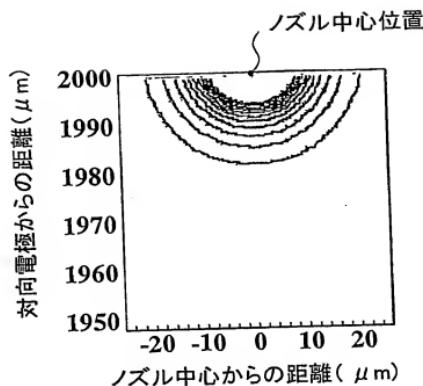
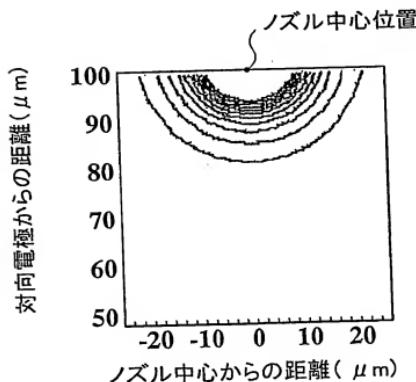


図4B



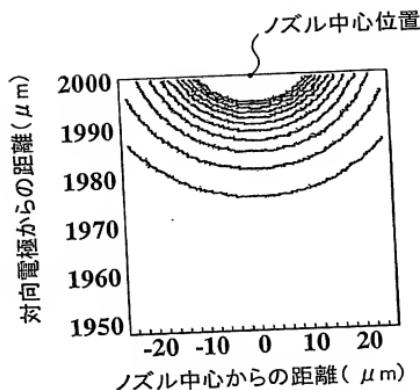
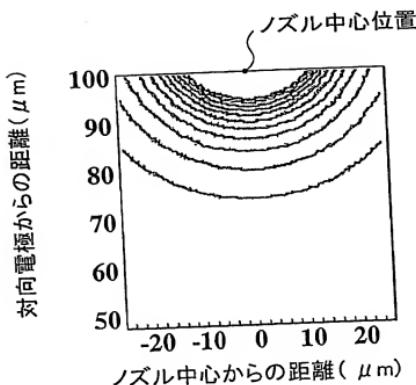
5/44
図5A

図5B



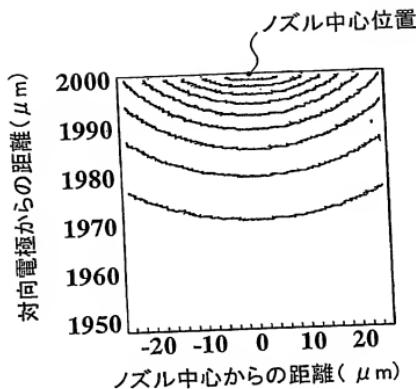
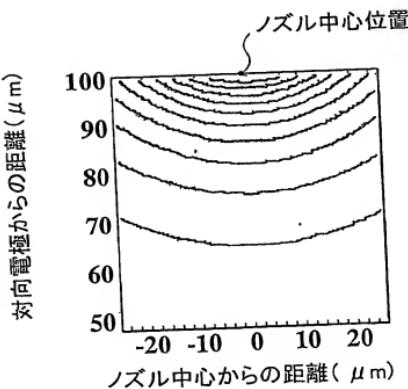
6/44
図6A

図6B



7/44

図7

ノズル径 (μ m)	最大電界強度 (V/m)		変動率 (%)
	ギャップ 100 (μ m)	ギャップ 2000 (μ m)	
0.2	2.001×10^9	2.00005×10^9	0.05
0.4	1.001×10^9	1.00005×10^9	0.09
1	0.401002×10^9	0.40005×10^9	0.24
8	0.0510196×10^9	0.05005×10^9	1.94
20	0.0210476×10^9	0.0200501×10^9	4.98
50	0.00911111×10^9	0.00805×10^9	13.18

図8

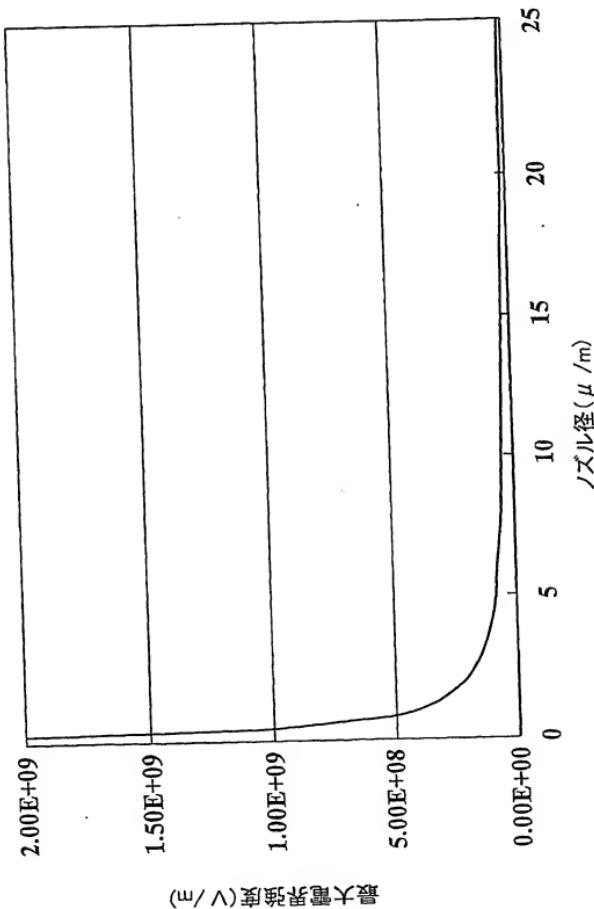


図9

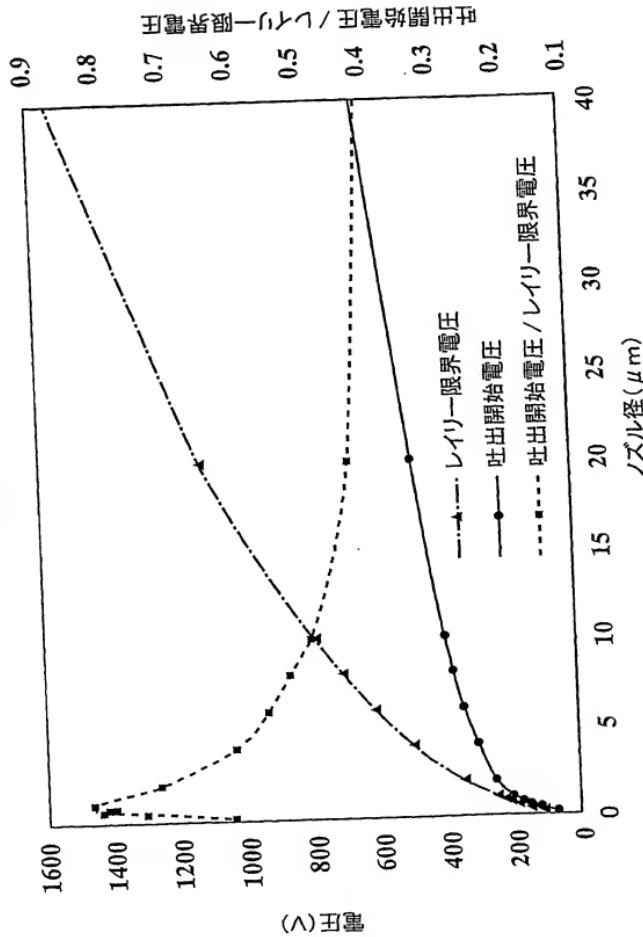
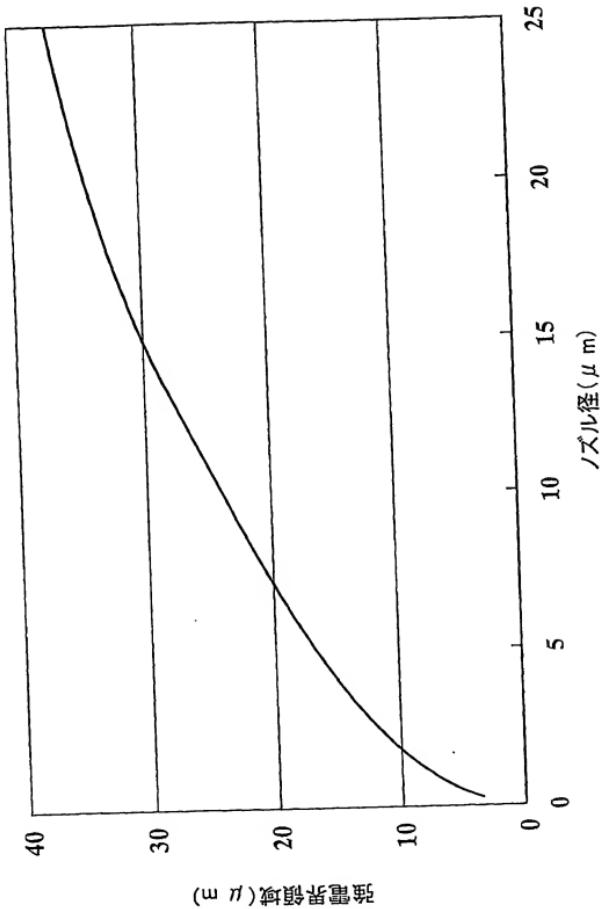
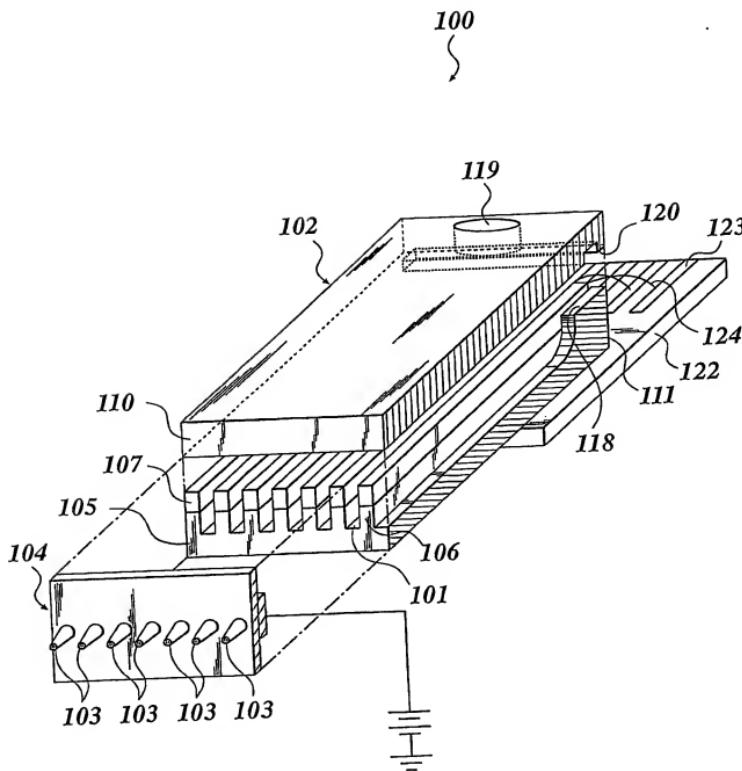


図10



11 / 44

11



12/44

図12

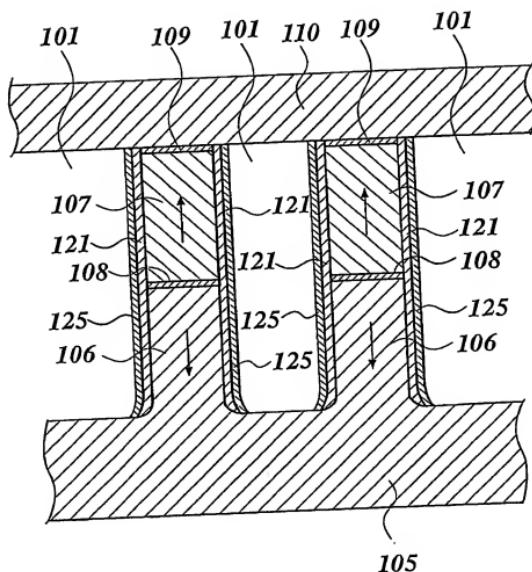
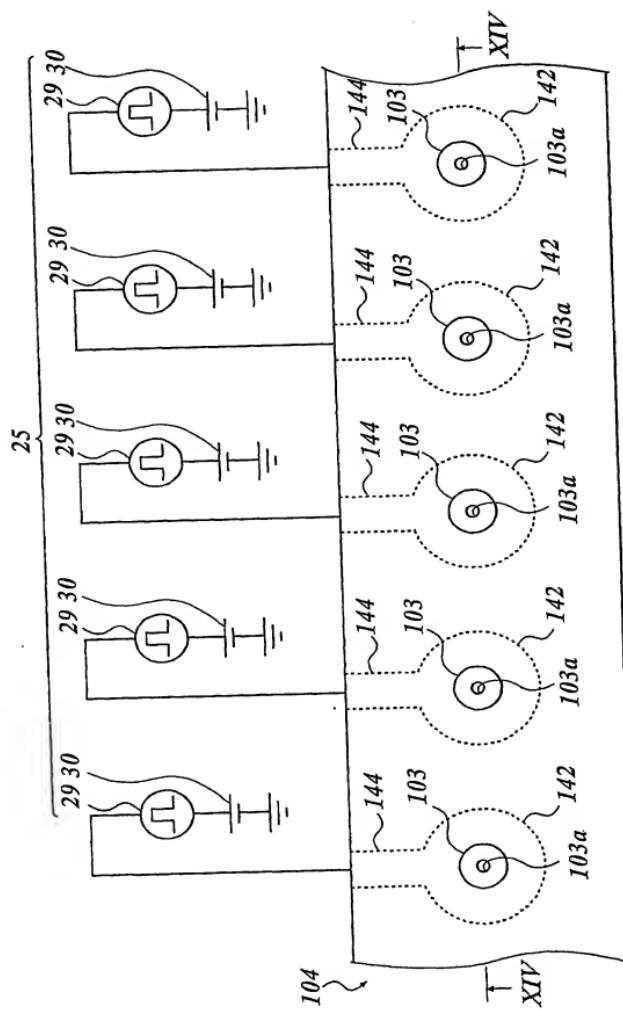
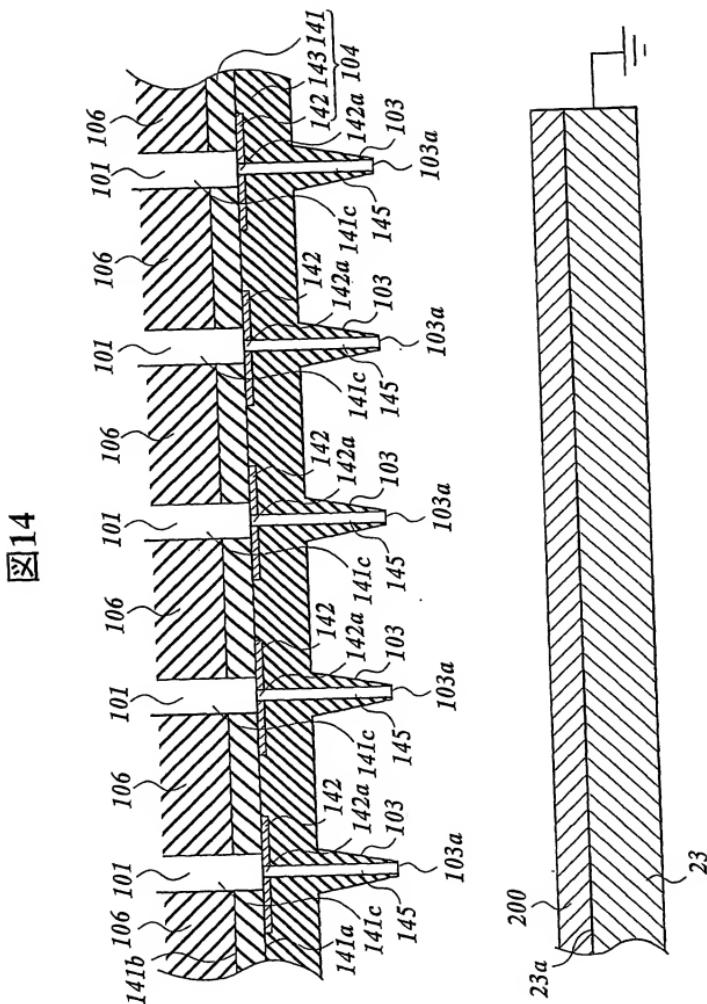


図13



14 / 44



15/44
図15A

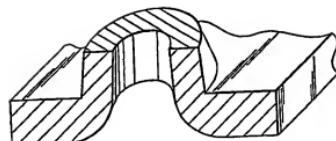


図15B

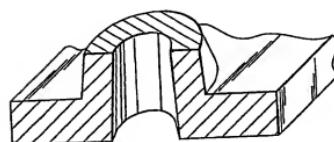


図15C

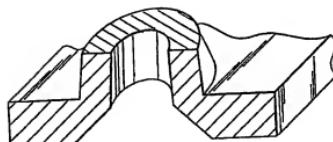


図16

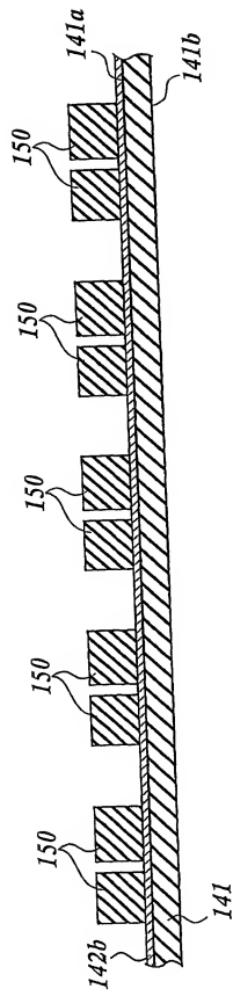


図17A

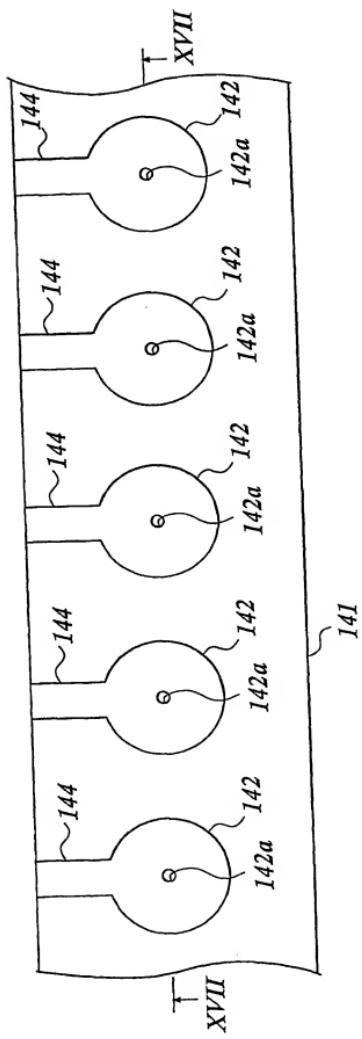


図17B

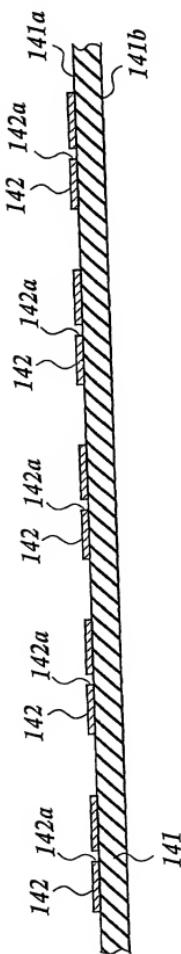
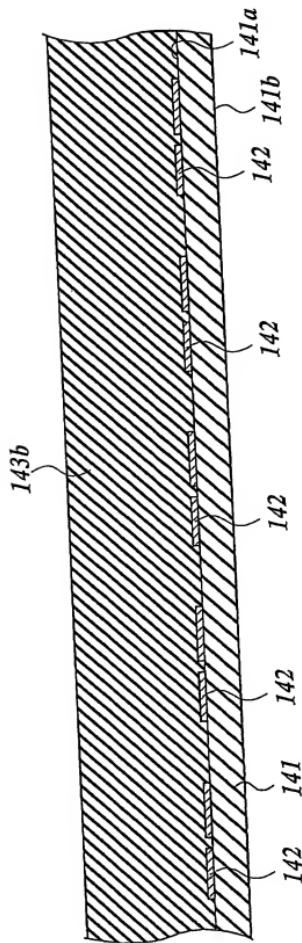
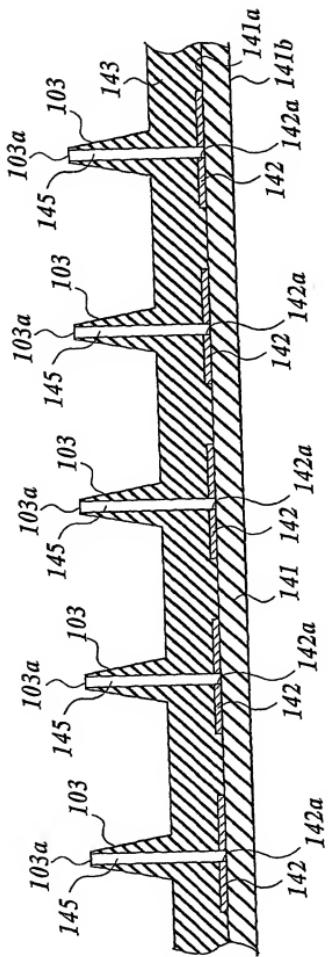
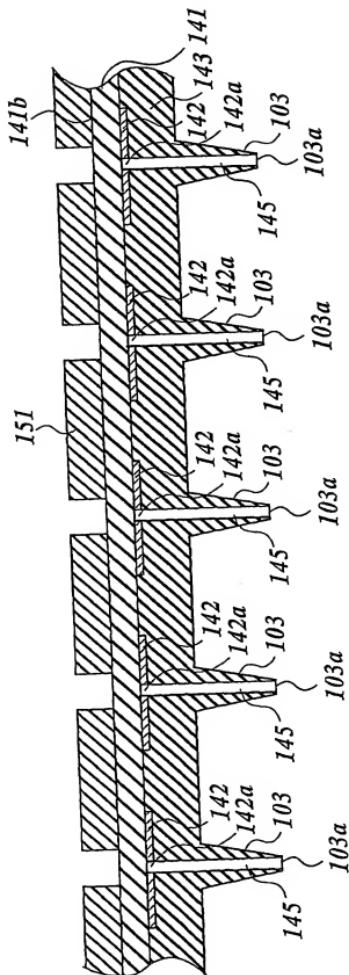


図18

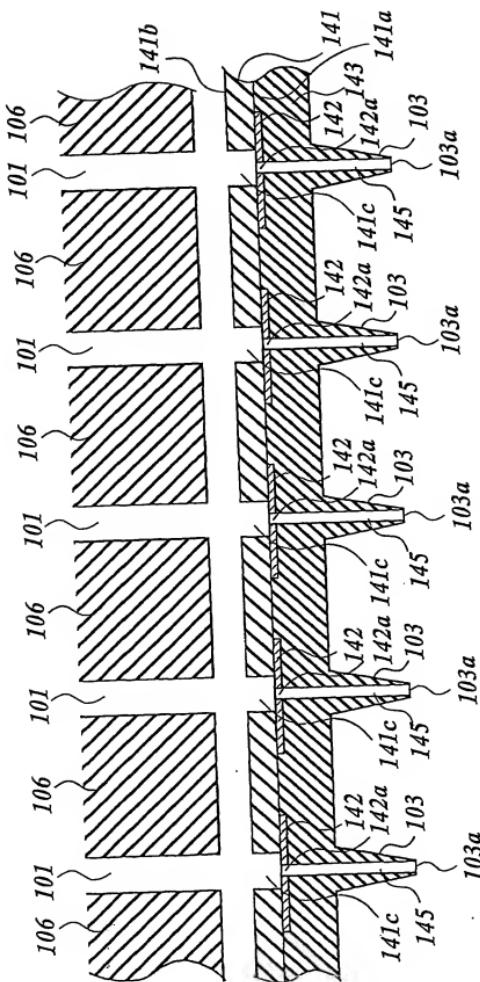






四〇

四
21



22/44

図22A

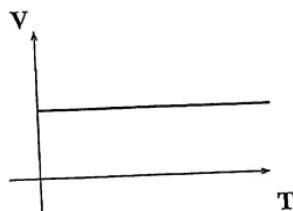


図22B

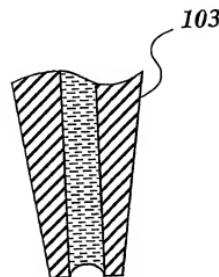


図22C

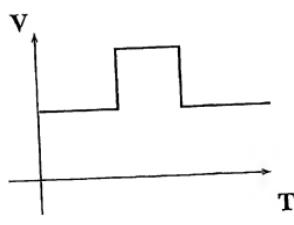
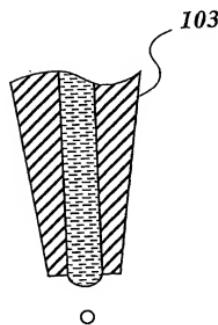
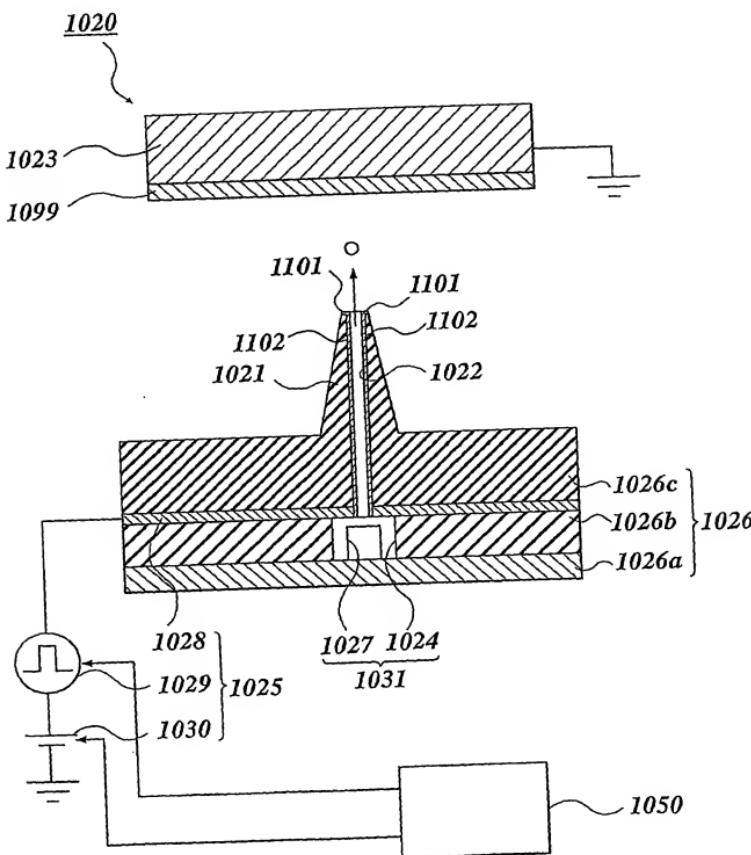


図22D



23/44

図23



24/44

図24A

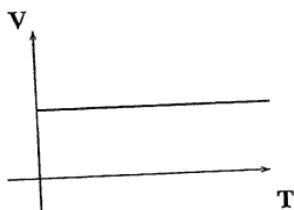


図24B

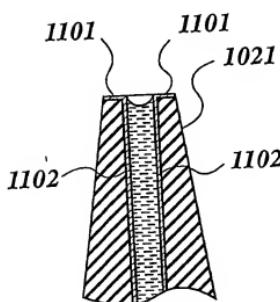


図24C

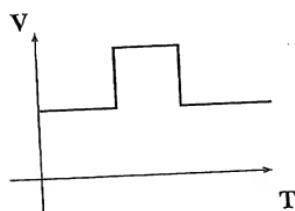
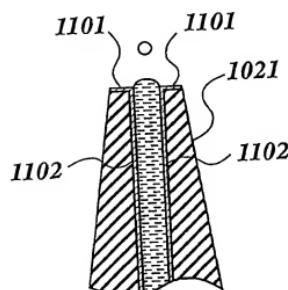
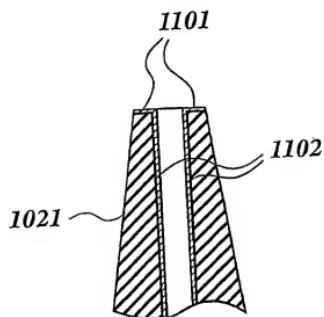


図24D



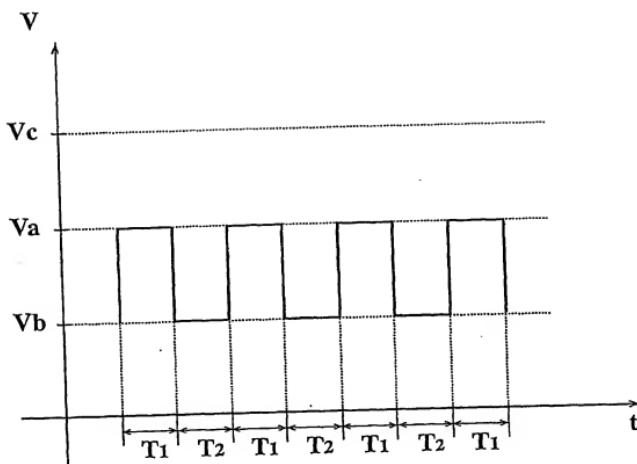
25/44

図25



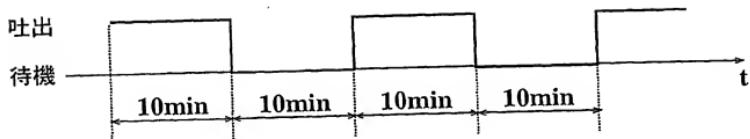
26/44

図26



27/44

図27



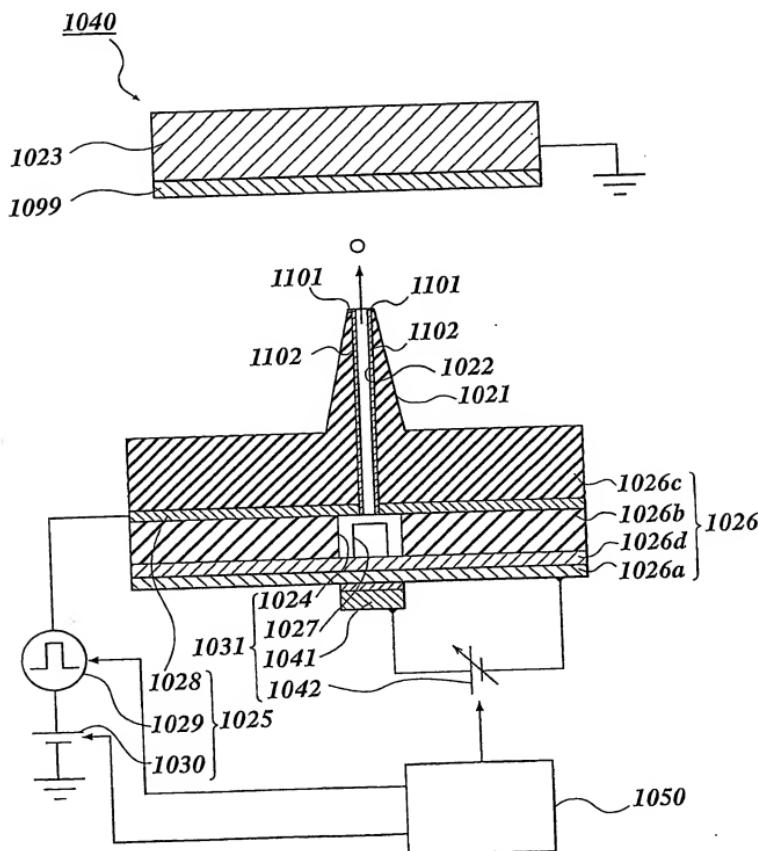
28/44

図28

No.	撥水膜	吐出待機時の電圧印加パターン	応答性	目詰まり
1	無し	無し	—	NG
2	無し	有り	3	OK
3	領域1有り	無し	1	OK
4	領域1有り	有り	4	OK
5	領域2有り	無し	2	OK
6	領域2有り	有り	5	OK

29/44

図29



30 / 44

図30A

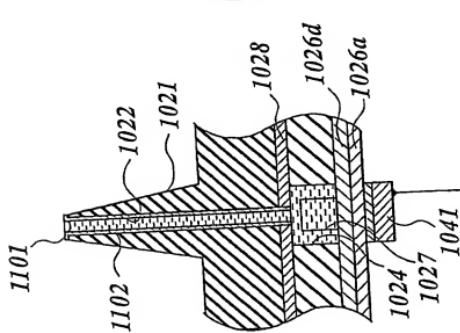


図30B

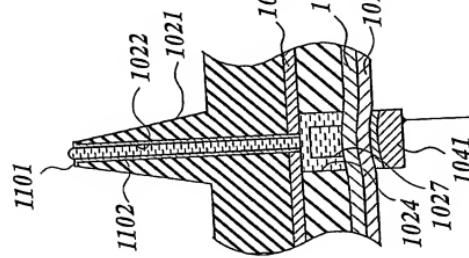
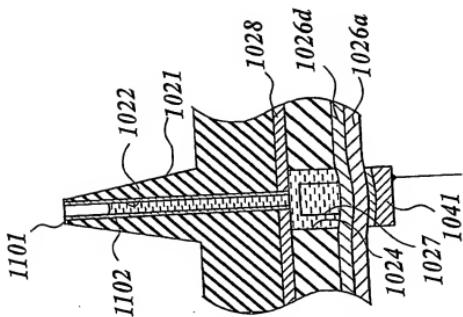
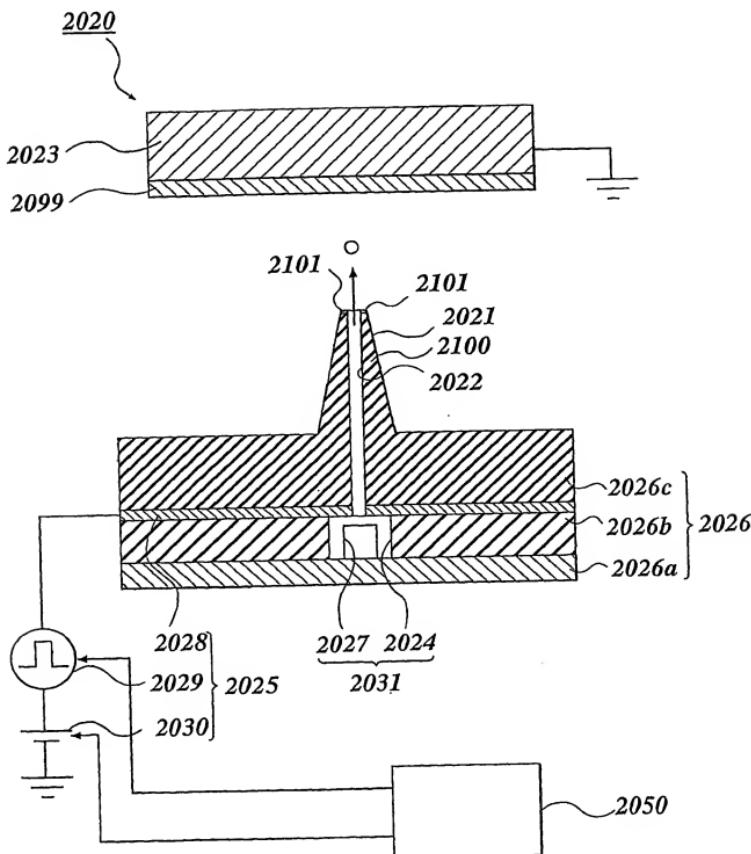


図30C



31/44

図31



32 / 44

図32A

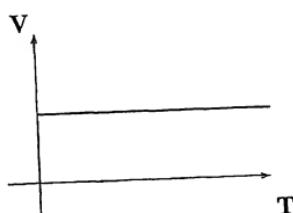


図32B

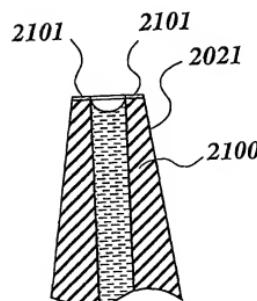


図32C

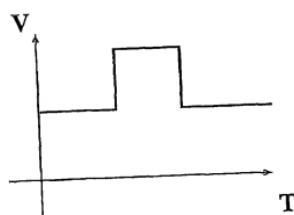
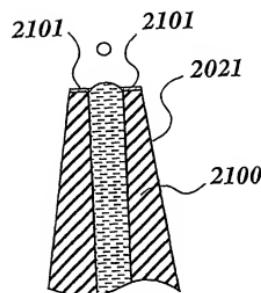


図32D



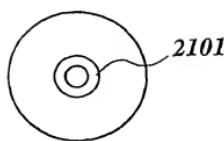
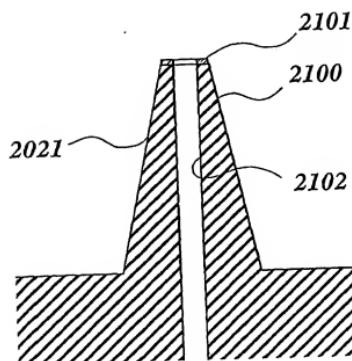
33/44
図33A

図33B



34/44

図34A

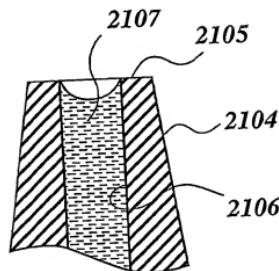


図34B

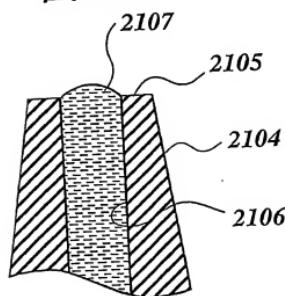
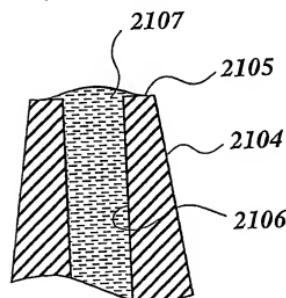


図34C



35/44

図35A

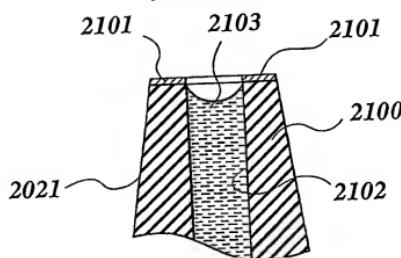


図35B

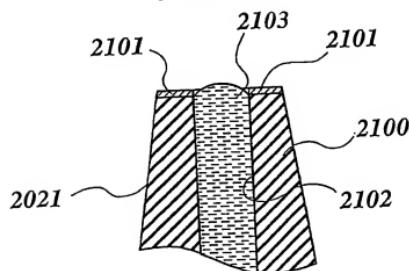
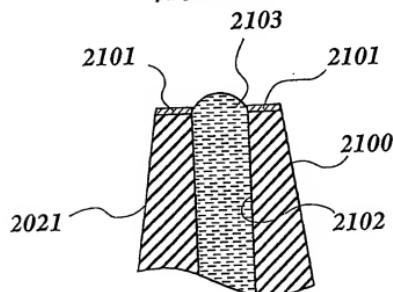


図35C



36/44
図36A

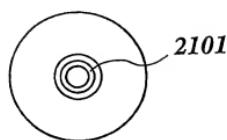
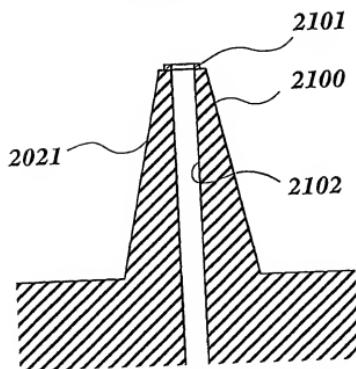
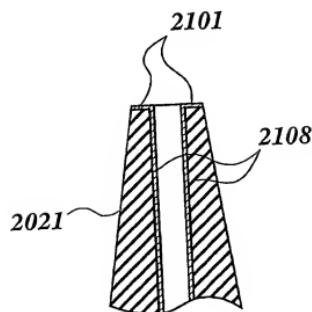


図36 B



37/44

図37



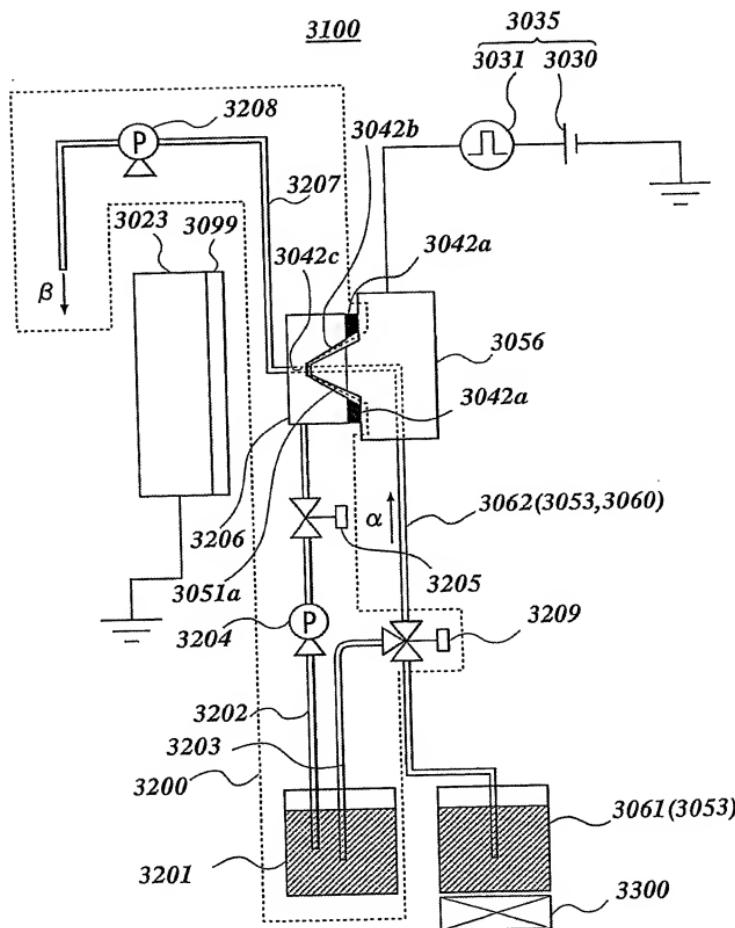
38/44

図38

	ノズル吐出口の周囲の素材と溶液との接触角 θ (°)	撥水膜の位置	最低吐出電圧 (V)	応答性
1	0	なし	300	1
2	30	領域 1	300	1
3	45	領域 1	280	2
4	90	領域 1	260	3
5	130	領域 1	250	4
6	30	領域 2	300	1
7	45	領域 2	270	2
8	90	領域 2	250	4
9	130	領域 2	240	4

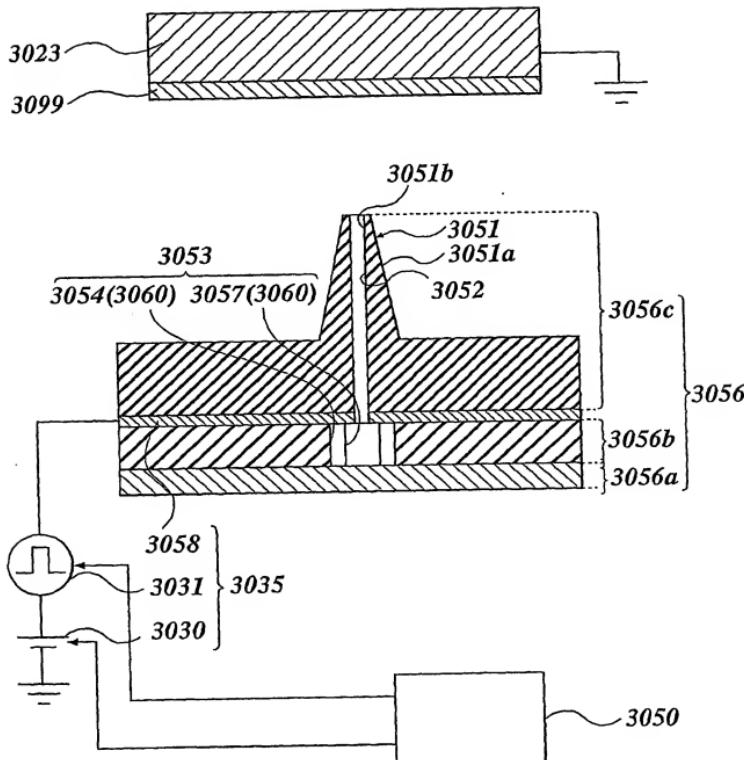
39/44

図39



40 / 44

図40



41/44

図41A

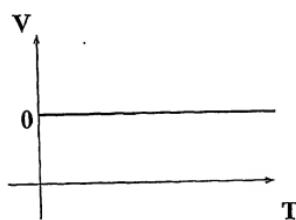


図41B

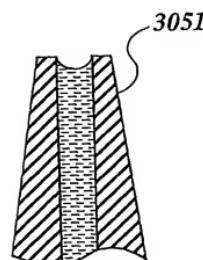


図41C

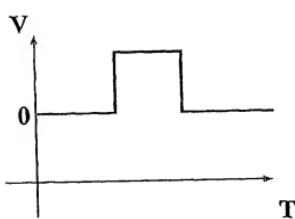
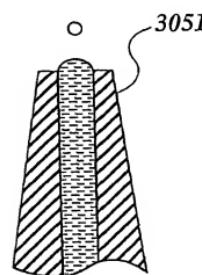
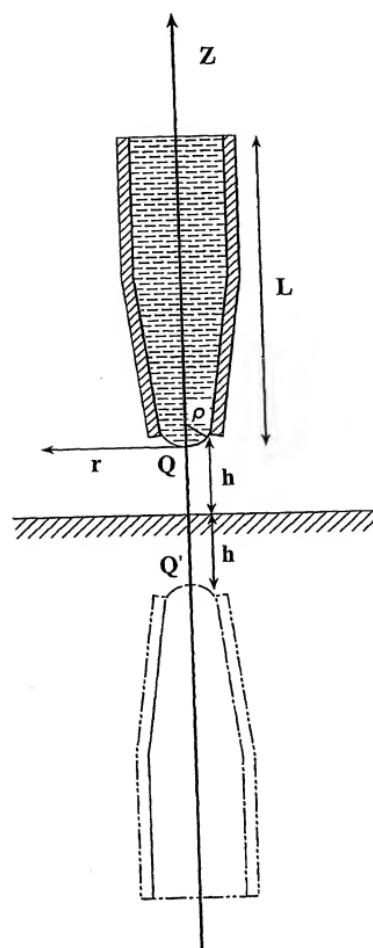


図41D



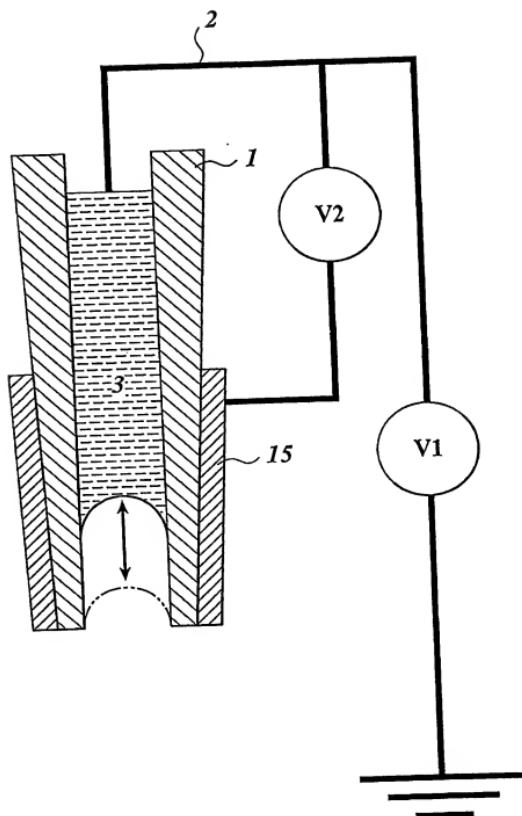
42/ 44

図42



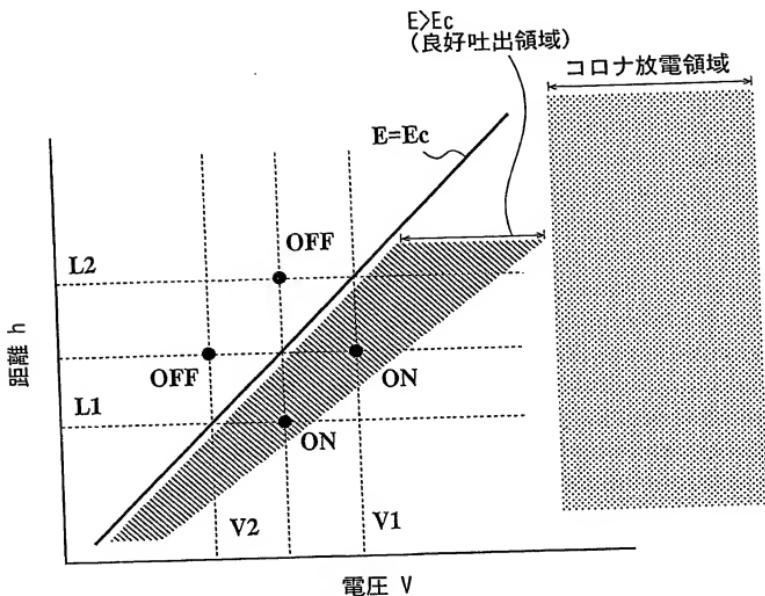
43 / 44

図43



44/44

図44



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/12101A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B41J2/06, B41J2/135, B41J2/16, B05C5/025

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ B41J2/06, B41J2/135, B41J2/16, B05C5/025Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 04-338548 A (Tokyo Electric Co., Ltd.), 25 November, 1992 (25.11.92), Par. Nos. [0022], [0023], [0025]; all drawings (Family: none)	1-55
Y	JP 11-010885 A (Hitachi, Ltd.), 19 January, 1999 (19.01.99), Par. Nos. [0025], [0051], [0066] to [0067]; all drawings (Family: none)	1-55
Y	JP 55-140570 A (Casio Computer Co., Ltd.), 04 November, 1980 (04.11.80), Page 3, upper right column to page 4, upper right column; all drawings (Family: none)	1-55

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
 - "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 - "B" earlier document but published on or after the international filing date
 - "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 - "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 - "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step if it cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "E" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 December, 2003 (08.12.03)Date of mailing of the international search report
24 December, 2003 (24.12.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/12101

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 62-199451 A (Toshiba Corp.), 03 September, 1987 (03.09.87), Full text; all drawings (Family: none)	1-55
P, Y	JP 2003-225591 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.), 12 August, 2003 (12.08.03), Claims; Par. Nos. [0011], [0019], [0021], [0026], [0031], [0083] to [0087], [0094] to [0100], all drawings (Family: none)	1-55
P, Y	EP 1275440 A1 (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.), 15 January, 2003 (15.01.03), Full text; all drawings & JP 2003-024835 A Par. Nos. [0018], [0071], [0081], [0094], [0096]; all drawings	1-55
Y	JP 2002-154211 A (Canon Inc.), 28 May, 2002 (28.05.02), Claim 20; Par. Nos. [0012], [0021], [0079] to [0082], [0095], [0096]; all drawings (Family: none)	1-55
Y	JP 2000-015817 A (Casio Computer Co., Ltd.), 18 January, 2000 (18.01.00), Par. No. [0021]; all drawings (Family: none)	1-55
Y	JP 2000-006423 A (Sony Corp.), 11 January, 2000 (11.01.00), Par. Nos. [0018], [0021], [0024]; all drawings (Family: none)	1-55
Y	JP 2002-172787 A (Ricoh Co., Ltd.), 18 June, 2002 (18.06.02), Par. Nos. [0005], [0009], [0012], [0014]; all drawings (Family: none)	1-55
Y	JP 04-059255 A (Masayuki SATO), 26 February, 1992 (26.02.92), Claims; page 5, upper left column; all drawings (Family: none)	1-55
Y	JP 05-278212 A (Ricoh Co., Ltd.), 26 October, 1993 (26.10.93), Page 1; Par. No. [0004]; all drawings (Family: none)	1-55

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/12101

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 01-206062 A (Ricoh Co., Ltd.), 18 August, 1989 (18.08.89), Page 2, lower left column, line 12 to page 3; all drawings (Family: none)	22-32
Y	EP 0770486 A2 (NEC CORP.), 02 May, 1997 (02.05.97), Full text; all drawings & JP 09-123459 A Page 1; Par. Nos. [0006], [0021]; Figs. 1, 6	25
Y	US 006123415 A1 (Kabushiki Kaisha Toshiba), 26 September, 2000 (26.09.00), & JP 09-193392 A Page 1; Par. Nos. [0019], [0020], [0024]; all drawings	23, 24
Y	JP 04-241948 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 28 August, 1992 (28.08.92), Tables 1, 2; Par. Nos. [0012], [0016], [0032]; all drawings (Family: none)	30, 33, 34; 36-42
Y	JP 48-037030 A (Nippon Telegraph And Telephone Corp.), 31 May, 1973 (31.05.73), Pages 1 to 2, upper left column; page 3, upper left column; all drawings (Family: none)	30-42
Y	JP 58-148775 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 03 September, 1983 (03.09.83), Page 2, upper right column, line 10 to page 3, upper right column; all drawings (Family: none)	43-55
Y	JP 09-174871 A (Rohm Co., Ltd.), 08 July, 1997 (08.07.97), Page 1; Par. Nos. [0010], [0035] to [0038]; all drawings (Family: none)	43-55
Y	JP 2002-113858 A (Seiko Epson Corp.), 16 April, 2002 (16.04.02), Page 1; Par. Nos. [0030], [0082]; all drawings (Family: none)	49, 50
Y	JP 02-235764 A (Canon Inc.), 18 September, 1990 (18.09.90), Page 4, lower left column, line 18 to lower right column, line 10; all drawings (Family: none)	49, 50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/12101

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-034330 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 09 February, 1999 (09.02.99), Page 1; Par. Nos. [0026] to [0027], [0038], [0050] to [0052]; all drawings (Family: none)	43-55

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/JP03/12101**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The technical feature common to all the claims is "an electrostatic discharge nozzle having a diameter of 30µm or less". This constitution, however, is not a special technical feature.

Therefore, claims (1-21, 33-35), 22-32, 36-42, 43-55, do not satisfy the requirement of unity of invention.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C17B 41J 2/06, B41J 2/135, B41J 2/16, B05C 5/025

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C17B 41J 2/06, B41J 2/135, B41J 2/16, B05C 5/025

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996
日本国公開実用新案公報	1971-2003
日本国登録実用新案公報	1994-2003
日本国実用新案登録公報	1996-2003

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリーエ	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 04-338548 A(東京電気株式会社)1992.11.25 【0022】、【0023】、【0025】、全図面(ファミリーなし)	1-55
Y	JP 11-010885 A(株式会社日立製作所)1999.01.19 【0025】、【0051】、【0066】-【0067】、全図面(ファミリーなし)	1-55
Y	JP 55-140570 A(カシオ計算機株式会社)1980.11.04 第3頁右上欄～第4頁右上欄、全図面(ファミリーなし)	1-55
Y	JP 62-199451 A(株式会社東芝)1987.09.03 全文、全図面(ファミリーなし)	1-55

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリーエ

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.12.03

国際調査報告の発送日

24.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

名取 乾治



2P 9211

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3261

C(続き)	関連すると認められる文献	関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリーエ	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
P Y	JP 2003-225591 A(富士写真フィルム株式会社)2003.08.12 【特許請求の範囲】、【0011】、【0019】、【0021】、【0026】、 【0031】、【0083】-【0087】、【0094】-【0100】、全図面(ファ ミリーなし)	1-55
P Y	EP 1275440 A1(FUJI PHOTO FILM CO., LTD.)2003.01.15 全文、全図面 & JP 2003-024835 A(【0018】、【0071】、【0081】、【0094】、 【0096】、全図面)	1-55
Y	JP 2002-154211 A(キヤノン株式会社)2002.05.28 【請求項20】、【0012】、【0021】、【0079】-【0082】、【009 5】、【0096】、全図面(ファミリーなし)	1-55
Y	JP 2000-015817 A(カシオ計算機株式会社)2000.01.18 【0021】、全図面(ファミリーなし)	1-55
Y	JP 2000-006423 A(ソニー株式会社)2000.01.11 【0018】、【0021】、【0024】、全図面(ファミリーなし)	1-55
Y	JP 2002-172787 A(株式会社リコー)2002.06.18 【0005】、【0009】、【0012】、【0014】、全図面(ファミリーな し)	1-55
Y	JP 04-059255 A(佐藤 正之)1992.02.26 特許請求の範囲、第5頁左上欄、全図面(ファミリーなし)	1-55
Y	JP 05-278212 A(株式会社リコー)1993.10.26 第1頁、【0004】、全図面(ファミリーなし)	1-55
Y	JP 01-206062 A(株式会社リコー)1989.08.18 第2頁左下欄第12行~第3頁、全図面(ファミリーなし)	22-32
Y	EP 0770486 A2(NEC CORPORATION)1997.05.02 全文、全図面 & JP 09-123459 A(第1頁、【0006】、【0021】、【図1】、【図 6】)	25
Y	US 006123415 A1(Kabushiki Kaisha Toshiba)2000.09.26 & JP 09-193392 A(第1頁、【0019】、【0020】、【0024】、全図 面)	23, 24
Y	JP 04-241948 A(富士ゼロックス株式会社)1992.08.28 【表1】、【表2】、【0012】、【0016】、【0032】、全図面(フ ァミリーなし)	30, 33, 34, 36- 42
Y	JP 48-037030 A(日本電信電話公社)1973.05.31 第1頁~第2頁左上欄、第3頁左上欄、全図面(ファミリーなし)	30-42
Y	JP 58-148775 A(松下電器産業株式会社)1983.09.03 第2頁右上欄第10行~第3頁右上欄、全図面(ファミリーなし)	43-55
Y	JP 09-174871 A(ローム株式会社)1997.07.08 第1頁、【0010】、【0035】-【0038】、全図面(ファミリーな し)	43-55

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP 2002-113858 A(セイコーホームズ株式会社) 2002.04.16 第1頁、【0030】、【0082】、全図面 (ファミリーなし)	49, 50
Y	JP 02-235764 A(キヤノン株式会社) 1990.09.18 第4頁左下欄第18行～右下欄第10行、全図面 (ファミリーなし)	49, 50
Y	JP 11-034330 A(富士ゼロックス株式会社) 1999.02.09 第1頁、【0026】～【0027】、【0038】、【0050】～【0052】、全 図面 (ファミリーなし)	43-55

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をできる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であって PCT 規則 6.4(a) の第 2 文及び第 3 文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

「静電吐出型でノズル径を $3.0 \mu\text{m}$ 以下にするもの」が全請求の範囲の共通の事項であるが、この構成は特別な技術的特徴ではない。

よって、請求の範囲 (1-21, 33-35)、22-32, 36-42, 43-55 は、発明の単一性の要件を満たしていない。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。